த. பா. நி. (க. வெ.) வரிசை எண்—690

கரிம வேதியியல்

(முதல் புத்தகம்)

அலிஃபாடிக் சேர்மங்களும் கார்போஹைட்ரேட்டுகளும்

ஆசிரியர்

உ. இரா. சூரியநாராயணன், எம். ஏ.

முதல்வர்,

அரசினர் கலைக் கல்லூரி,

கோயம்புத்தூர்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — November 1974

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 590

© Tamilnadu Textbook Society

Organic Chemistry – Book I

Aliphatic Compounds and Carbohydrates

O. R. SURIANARAYANAN

Price Rs. 17-70

'Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.'

Printed by
V.P.S. PRINTERS,
Madras-5.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்
(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினொன் காண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெரு முயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான 'கரிம வேதியியல்' (முதல் புத்தகம்) என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 590ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 625 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

அறிமுகம்

பெர்சீலியஸ் (Berzelius) என்ற விஞ்ஞானி கரிமச் சேர்மங்கள் (organic compounds), கனிமச் சேர்மங்களினின்றும் முற்றிலும் மாறுபட்ட வழிமுறையில் தனிமங்களிலிருந்து உருவாகின்றன என்ற கோட்பாட்டைக் கடைப்பிடித்தார். எனவே, கரிமச் சேர் மங்களைச் சாதாரண முறையில் தயாரிப்பது கடினம். உயிர்சக்தி (vital force) வேண்டுவதால் செயற்கை முறையில் தயாரிக்க இயலாது என்பதாகக் கருதப்பட்டது. 1828ஆம் ஆண்டில் எஃப். வோலர் (F. Wohler) என்ற ஜெர்மன் விஞ்ஞானி அம்மோ னியம் சயனேட் (Ammonium Cyanate) டின் நீர்க்கரைசலைக் காய்ச்சி ஆவியாக்கி யூரியா (urea) என்ற விலங்கு வழிச் சேர்மத்தைப் பெற்றார். யூரியா என்ற சேர்மம் பிராணிகளின் மூத்திரக் காய்களிலிருந்து வெளிவந்த சேர்மமாகும். 1844ஆம் ஆண்டில் எச். கோல்ப (H. Kolbe) என்பவர் அசெட்டிக் அமிலத்தைத் (acetic acid) தனிமங்களிலிருந்து தொகுத்தார். பெர்த்திலாட் (Berthelot) என்பவர் மீதேன் (Methane) சேர்மத் தைத் தனிமங்களிலிருந்து 1856ஆம் ஆண்டில் தொகுத்தார். இம்மாதிரியான தொகுப்புகள் பல, பின்னால் விஞ்ஞானிகளால் பலவிதக் கரிமச் சேர்மங்களைச் செயற்கை முறையில் பெற ஏது வாயின. எனவே கரிமச் சேர்மங்களைப் பெற உயிர்ச் சக்தி அவசியமில்லை என்பது புலனாயிற்று. கனிமச் சேர்மங்களுக் கும், கரிமச் சேர்மங்களுக்கும் இடையே வேறுபாடு அதிக மில்லை என்றும், பௌதிக, வேதிய விதிகள் கனிமச் சேர்மங் களுக்கும், கரிமச் சேர்மங்களுக்கும் ஒருங்கே பொருந்தும் என்றும் தெளிவாயிற்று.

பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டின் பிற்பகுதியில் கரிமச் சேர் மங்களின் அமைப்பு கெகுலே (Kekule) என்ற விஞ்ஞானியால் விளக்கப்பட்டது. இதிலிருந்து கரிம வேதியியல் (Organic Chemistry) ஊக்குவிக்கப்பட்டுப் பல அத்தியாவசியமான சேர் மங்கள் செயற்கை முறையில் (synthesis) தொகுக்கப்பட்டன. இதுவரையில் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட, தொகுக்கப்பட்ட கரிமச் சேர் மங்களின் எண்ணிக்கை ஒரு மில்லியனை (பத்து இலட்சம்) தாண்டி விட்டது. இவை யாவும் கார்பன் தனிமத்தின் சேர்மங்கள் என் பதை நினைவில் கொள்ளவேண்டும். தனிம வரிசை அட்டவணை யில் (Periodic Table) நூற்றுக்கும் அதிகமான தனிமங்கள்

இருப்பினும் கார்பன் தனிமம் மாத்திரமே அதிகப்படியான சேர்மங்களைத் தருகிறது. மற்றத் தனிமங்கள் யாவற்றினாலும் கொடுக்கப்பட்ட சேர்மங்களின் எண்ணிக்கை ஓர் இலட்சத்திற்கும் குறைவாகவே இருக்கின்றது.

சாயங்கள், சோப் வகைகள், மருந்து வகைகள் முதலிய அவசியமான பொருள்கள் கரிமச் சேர்மங்களேயாகும். பிளாஸ்டிக், செயற்கை ரப்பர், நைலான், செயற்கைப் பட்டு, செயற்கை வாசனைத் திரவியங்கள், வைட்டமின்கள், ஹார்மோன்கள் முதலியவை கரிமச் சோதனைச் சாலைகளின் வெற்றிக்குச் சான்றுகளாகும். துன்புறும் மனித வர்க்கத்திற்கு பெனிசிலின், குளோரோமைசிடின், ஸ்டெரெப்டோமைசின் முதலிய மருந்துகள் கரிம வேதியியலின் வரப்பிரசாதங்களாகும். அநேக கரிமச் சேர்மங்கள் நிலக்கரி தார் (coal tar) பெட்ரோலியம் (petroleum) முதலிய கனிமங்களிலிருந்து கிடைக்கப் பெறுகின்றன. சில கரிமச் சேர்மங்கள் விலங்குகளிலிருந்தும் மற்றும் சில தாவரங்களிலிருந்தும் கிடைக்கின்றன. ஆனால், பெரும்பாலான கரிமச் சேர்மங்கள் செயற்கை முறையால் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

கார்பன் தனிமம் தனது அணு அமைப்பால் பல கார்பன் அணுக்களுடனும், மற்றத் தனிமங்களுள் குறிப்பாக ஹைட்ரஜனுடனும், ஆக்சிஜனுடனும், சில சமயங்களில் நைட்ரஜன் அணுக்களுடனும் சேரும் தன்மையதாகவுள்ளது. சல்ஃபர் அணுக்களும் பாஸ்பரஸ் அணுக்களும் சில சமயங்களில் பங்கு கொள்ளுகின்றன. மற்றத் தனிம அணுக்களைக் கரிமச் சேர்ம மூலக்கூறுகளில் காண்பதரிது. கரிமச் சேர்மங்களைப் பகுதி உறுப்புகளுக்குத் தகுந்தவாறு ஆல்கஹால்கள், கீட்டோன்கள், அமீன்கள், அமிலங்கள் எனப் பலவகைகளாகப் பிரிக்கலாம். ஒவ்வொரு வகைக்குமுரிய பொதுப் பண்புகள் பல உண்டு. அநேக கரிம மூலக்கூறுகள் சிக்கலான அமைப்புக் கொண்டவை. உதாரணமாக, கரையும் ஸ்டார்ச்சு (starch) வேறு சில சேர்மங்களின் மூலக்கூறு வாய்பாட்டைப் பெற்று உள்ளமைப்பு வாய்பாட்டில் (structural formula) வேறுபடுகின்றது. $C_{10}H_{22}O$ என்ற மூலக்கூறு வாய்பாடு 507 சேர்மங்களின் வாய்பாடாக உள்ளது. இதற்கு மாற்றியம் (Isomerism) எனப் பெயர் வழங்குகிறது.

கரிமச் சேர்மங்கள் இருபெரும் பிரிவுகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன. ஒன்று அலிஃபாடிக் (Aliphatic) பிரிவு ; மற்றொன்று

அரோமாட்டிக் (Aromatic) பிரிவு. அலிஃபாடிக் சேர்மங்கள் சங்கிலித் தொடர் (chain) கரிமச் சேர்மங்களாகும். அரோமாட்டிக் சேர்மங்கள் வளையங்களாலான கரிமச் சேர்மங்களாகும். ஒவ்வொரு பிரிவினுள்ளும் உள் பிரிவுகளாக ஆல்கஹால்கள், அமீன்கள், அமிலங்கள், கீட்டோன்கள் முதலியன உண்டு.

வினைபுரியும்பொழுது கரிமச் சேர்மங்களின் வினைகள் வேகம் குறைந்தவை. கனிமச் சேர்மங்களின் வினைகளின் வேகம் அதிகம். ஏனெனில், கனிமச் சேர்மங்களின் வினைகள் பெரும்பாலும் அயனித் தன்மை உடையவை. அதாவது வினை அயனிகளிடையே நடக்கிறது. கரிமச் சேர்ம வினைகள் அவ்வாறன்று. உயர் வெப்ப நிலையில் கரிமச் சேர்மங்கள் சிதைந்து விடுகின்றன ; கடைசியில் எரிந்து கார்பன்டைஆக்சைடாகவும், நீராகவும் மாறிவிடுகின்றன. கனிமச் சேர்மங்கள் நிலைத் தன்மையுடையன. கரிமச் சேர்மங்களை அவ்வாறு கொள்ளுதல் இயலாது.

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. தூய்மையாக்கலும் பகுப்பாய்வும் ... 1

தூய்மையாக்கல் — தூய்மையின் ஆதாரம்—பகுப்பாய்வு—வாய்பாடு—மூலக்கூறு எடை எண்.

2. அல்க்கேன்கள் (Alkanes) ... 32

அல்க்கேன்கள் — அல்க்கேன்களுக்கான பொதுத் தயாரிப்பு முறை — அல்க்கேன்களின் பொதுப் பண்புகள் — அல்க்கேன்கள் பெயரிடுதல்—படி வரிசையும் வினைத் தொகுதிகளும் — ஐசோமெரிசம் — பெட்ரோலியம்.

3. ஒலி:பின்கள் (Olefines) ... 58

சில முக்கிய ஒலிஃபின்கள்—ஒலிஃபின்களின் பொதுத் தயாரிப்பு முறை—ஒலிஃபினின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு — பெயரிடுதல் — ஒலிஃபின்களின் கூட்டு வினை — ஒலிஃபினில் ஆக்சிஜனேற்றம்—ஹாலஜன் பதிலீட்டு வினைகள்—ஐசோமர் ஆதல் — ஒலிஃபினின் பொதுப் பண்புகள்.

4. அல்க்கைன் அல்லது அசெட்டலீன்கள் (Alkynes or Acetylenes) ... 79

அல்க்கைன் தயாரிப்பு முறைகள்—அல்க்கைனின் பண்புகள்—அல்க்கைனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு—அல்க்கைனில்பெயரிடுதல் — அல்க்கைனின் கூட்டுவினைகள்—அல்க்கைனின் அமிலப்பண்பு — ஐசோமர் ஆதல் — அல்க்கைனின் ஆக்சிஜனேற்றம்.

5. ஒலி:பின், அல்க்கைன் பலபடியாதல் (Polymerisation of Olefines and Alkynes) ... 92

பாலி அல்க்கீன் — பலபடியாதலின் வழிமுறைகள் — இயற்கை ரப்பரும் செயற்கை ரப்பரும் — அல்க்கைன் பலபடியாதல்.

பக்கம்

6. ஹாலைடுகள் (Halides) ... 102

ஒற்றை ஹாலஜன் சேர்மங்களின் பெயர்கள்—அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் தயாரிப்பு—பொதுப் பண்புகள்—அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் வினைகள்—அடைபடாத ஹாலைடுகள்—பாரஃபினின் டை ஹாலஜன் வழிப்பொருள்கள்—பாரஃபினின் டிரை ஹாலஜன் வழிப்பொருள்கள்—பாரஃபினின் டெட்ரா ஹாலஜன் வழிப்பொருள்கள்.

7. ஒற்றை ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் ... 128

பெயரிடுதல்—முக்கிய ஆல்கஹால்களில் சில—ஆல்கஹாலைத் தயாரிக்கும் முறைகள்—ஆல்கஹால்களின் பொதுப்பண்புகள்—ஆல்கஹால்களின் பொதுவினைகள்—ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை ஆல்கஹால்களின் வேறுபாடு—ஓரிணை ஆல்கஹாலை ஈரிணை ஆல்கஹால் ஐசோமராக மாற்றுதல்.

8. பல் ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலும் அடைபடாத ஆல்கஹாலும் ... 155

கிளைக்கால்—எத்திலீன் ஆக்சைடு—கிளையாக்சால்—டை ஆக்சான்—கிளிசரால்—நைட்ரோ கிளிசரின்—அல்லைல் ஆல்கஹால்.

9. ஈதர்கள் (Ethers) ... 176

பெயரிடுதல்—தயாரிப்பு—ஈதரின் பண்பும் பயனும்—ஈதரின் வினைகள்—மெட்டாமெரிசம்.

10. சல்ஃபர் சேர்மங்கள் ... 186

பெயரிடுதல்—தயோ ஆல்கஹால்கள்—தயோ ஈதர்கள்—மஸ்ட்டார்டு வாயு—சல்ஃபோனல்.

11. கார்போனைல் சேர்மங்கள்—ஆல்டிஹைடும் கீட்டோனும் ... 194

பெயரிடுதல்—கார்போனைல் தொகுதியின் மூலக்கூறு மண்டல விளக்கம்—சில முக்கிய

பக்கம்

ஆல்டிஹைடுகள் — ஆல்டிஹைடுவின் பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள்—ஆல்டிஹைடுவின் பொது வினைகள் — சில முக்கிய கீட்டோன்கள் — கீட்டோனின் பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள் — கீட்டோனின் பொதுப் பண்புகள் — கீட்டோனின் பொது வினைகள்—ஆல்டிஹைடுவுக்கும் கீட்டோனுக்குமுள்ள வினைகளில் ஒற்றுமை வேற்றுமை — அடைபடாத ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும்—டைஆல்டிஹைடுவும் டை கீட்டோனும்.

12. *அலிஃபாட்டிக் மானோ கார்பாக்சில் அமிலங்கள்* ... 244

பெயரிடுதல்—கார்பாக்சில் தொகுதியும் அதன் பண்பும்—சில முக்கிய கார்பாக்சில் அமிலங்கள் — பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள் — அமிலத்தின் பொது வினைகள்—மானோகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் பொதுப் பண்புகள்.

13. *அமில வழிப்பொருள்கள்* ... 274

அமில ஹாலைடுகள் — அமில நீரிலிகள் — அமைடுகள் — எஸ்ட்டர்கள் — கனிம அமில எஸ்ட்டர்கள் — நைட்ரோ பாரஃபின்கள் — மெழுகுகள் — எண்ணெயும் கொழுப்பும்.

14. *பதிலீடு செய்யப்பட்ட மானோ கார்பாக்சில் அமிலங்களும் அடைபடாத அமிலங்களும்* ... 315

ஹாலஜன் பதிலீட்டு அமிலங்கள் — அமீனோ பதிலீட்டு அமிலங்கள் — சயானோ அமிலங்கள் — ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் — ஆக்சோ பதிலீட்டு அமிலங்கள்— அடைபடாத அமிலங்கள்.

15. *வேதிப்பிணைப்பு* ... 349

பிணைப்புகள் — ஆர்பிட்டல் — வடிவ ஐசோமெரிசம் — இரட்டைப் பிணைப்பின் கூட்டு வினைகள் — டையீன்களின் கூட்டுவினை.

பக்கம்

16. *டைகார்பாக்சி அமிலங்கள்* ... 381

ஆக்சாலிக் அமிலம் — மலானிக் அமிலம் — சக்சினிக் அமிலம் — அடிப்பிக் அமிலம் — மற்ற டைகார்பாக்சி அமிலங்கள்.

17. *ஹைட்ராக்சி பாலிபேசிக் அமிலங்களும் அடைபடாத டைபேசிக் அமிலங்களும்* ... 403

டார்ட்டாரிக் அமிலம் — சிட்ரிக் அமிலம் — அசெட்டோன் டைகார்பாக்சி அமிலம் — அடைபடாத டைபேசிக் அமிலங்கள்.

18. *கரிம உலோக வினை பொருள்கள்* ... 423

சின்க் அல்க்கைல் சேர்மம் — காட்மியம் அல்க்கைல் சேர்மம் — லெட் அல்க்கைல் சேர்மங்கள்—சிலிகனின் கரிமச் சேர்மங்கள்—கரிமக் கார உலோகச் சேர்மங்கள்—கிரிக்னார்டு வினைபொருள்கள்.

19. *அலிஃபாட்டிக் நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்* ... 439

அல்க்கைல் சயனைடுகள் — அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுகள் — அலிஃபாட்டிக் டைஆசோ சேர்மங்கள் — அலிஃபாட்டிக் அமீனோ சேர்மங்கள் — அமீனோ அமிலங்கள் — புரதங்கள் — நூக்ளியிக் அமிலங்கள்.

20. *கார்போஹைட்ரேட்டுகள்* ... 503

மானோ சக்கரைடுகள் — டைசக்கரைடுகள் —பல் சக்கரைடுகள்.

21. *அலிவளையச் சேர்மங்கள்—அமைப்பு வச ஆய்வு* 556

பல் மெத்திலீன்கள் — பேயரின் நிலைத்திரிபு கொள்கை — வடிவ வசம்.

22. *வேதிப் பிணைப்பும் பௌதிகப் பண்பும்* ... 575

இருமுனைத் திருப்புதிறம் — ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு — ஓனியம் சேர்மங்கள் — அணைவுச் சேர்மங்கள் —வாண்டர்வால்ஸ்-லண்டன் விசை

பக்கம்

— பரப்பு இழுவிசை — பாரக்கார் — ஆவி உள்ளுறை வெப்பம் — ஒளியியல் அனிசோடிராபி —ஒளி உறிஞ்சல் — மூலக்கூறு விலக்கம் — மூலக்கூறு நிறமாலை — காந்த குணங்கள்.

23. தனி உறுப்புகள் ... 604

தனி உறுப்புகள் — தனி உறுப்புகளைத் தயாரித்தல் — தனி உறுப்புகளின் நிலைத்தன்மை — தனி உறுப்புகளின் பண்புகள் — தனி உறுப்புகளின் வினைகள் — ஹைட்ரோ கார்பனில் குளோரினேற்றம் — வயனைல் பலபடியாதல் — பென்சீனில் தனி உறுப்பு பதிலீடு — இரட்டைத் தனி உறுப்புகள்.

24. முப்பரிமாண வேதியியல் ... 617

சீர்மை உறுப்புகள் — ஒளி சுழற்றும் தன்மை — சீர்மையற்ற கார்பன் அணு — சீர்மையற்ற கார்பனில்லாத சீர்மையற்ற மூலக்கூறுகள் — ஒளிசுழற்றும் நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் — சுழிமாய் கலவையைப்பிரித்தல்—இட வலம்புரிச் சமநிலையாக்கல்—சீர்மையற்றவைகளின் தொகுப்பு —முப்பரிமாண வேதியியல் குறியீடுகள்.

25. எலெக்ட்ரான் விளைவுகள் ... 632

எலெக்ட்ரான் விளைவுகள்— உடன் இசைவு.

26. முக்கிய வினைகளின் வழிமுறை ... 647

கருகவர் பதிலீட்டு வினைகளும் நீக்கம் வினைகளும் — எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகள் — இயங்கு சமநிலைகள் — ஆக்சைமும் சின் - ஆன்டி வடிவ ஐசோமெரிசமும் — கார்போனைல் கூட்டு வினைகள்—சில முக்கிய கார்போனயனி வினைகள்—ஆல்டால் சுருக்கம்—கிளைசன் சுருக்கம்—நோவனுகல் சுருக்கம்—பர்க்கின் சுருக்கம் —மூலக்கூறு இடமாற்றங்கள்—டையசோனியம் — கிளைசன்—ஹாஃப்மன்—கர்டியஸ்—ஃபிரைஸ் — பென்சிலிக் அமிலம்—பென்சிடீன்—பெக்மன் — பினக்கோல் — பென்சாயின் — வால்டன் — டியல்ஸ் ஆல்டர்.

1. தூய்மையாக்கலும் பகுப்பாய்வும்

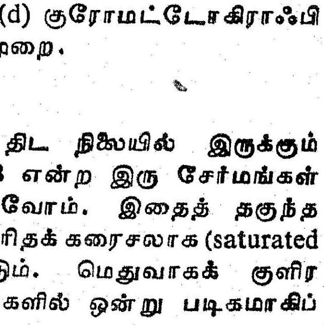
(Purification and Analysis)

1—1. *தூய்மையாக்கல்*

முக்கியமாகக் கையாளப்படும் தூய்மையாக்கும் முறைகள்: (a) படிகமாக்கல் (crystallisation), (b) பதங்கமாதல் (sublimation), (c) காய்ச்சி வடித்தல் (distillation), (d) குரோமட்டோகிராஃபி (chromotography) முறை, (e) வேதி முறை.

1—1 (a) *படிகமாக்கல்*

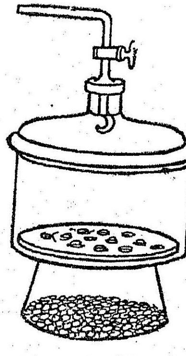
இம் முறை கரிமச் சேர்மங்கள் திட நிலையில் இருக்கும் பொழுது கையாளப்படுகிறது. A, B என்ற இரு சேர்மங்கள் கலவையாக இருப்பதாகக் கொள்வோம். இதைத் தகுந்த கரைப்பானில் இட்டுச் சூடுபடுத்திப் பூரிதக் கரைசலாக (saturated solution) மாற்றிக்கொள்ள வேண்டும். மெதுவாகக் குளிர வைத்தால் A, B என்ற இரு சேர்மங்களில் ஒன்று படிகமாகிப் பிரியும். அப்படிப் பிரியும் கூறு (component) பூரித நிலையை முதலில் பெற்ற கூறு ஆகும். அதைப் பிரித்தெடுக்க வேண்டும். அது பிரிந்த பிறகு மற்றொரு கூறு படிகமாக ஆரம்பிக்கும். இம்மாதிரி பிரிப்பதற்குப் பின்னப் படிகமாக்கல் (fractional crystallisation) முறை என்று பெயர். ஒவ்வொரு கூறையும் பிரித்த பிறகு தனித்தனியாகக் கரைப்பானில் பூரிதக் கரைசலாக்கி, படிகமாக்கி, தூய்மையாக்க வேண்டும்.



1–1. சூடான நிலையில் வடிகட்டுதல்

கரைசலாக்க, குறைந்த அளவு கரைப்பானைப் பயன்படுத்திச் சூடாக்கிய பின்னர் வென்னீர் புனல் கொண்டு சூடான நிலை

யிலேயே வடிகட்டல் வேண்டும். வென்னீர்ப் புனலைப் படம் (1-1)ல் காணலாம். படிகத்தைப் பிரித்த பிறகு குளிர்ந்த நீரால் கழுவி வெப்பக் காற்றுக் கலனில் (hot air oven) உலரவைத்து உலர்த்து கலனில் (desiccator) (படம் 1-2) எடுத்து வைக்க வேண்டும். உலர்த்து கலனை வெற்றிடமாக்கி (vaccum) வைப்பது நல்லது.

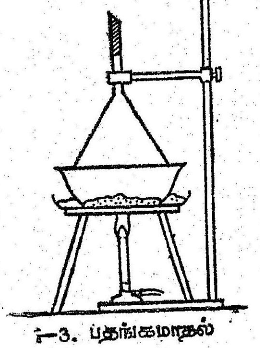


1–2. உலர்த்தி

முக்கியமாகப் பயன்படுத்தப்படும் கரைப்பான்கள் நீர், வென்னீர், ஆல்கஹால், ஈதர், பெட்ரோலியம் ஈதர், பென்சீன், அசெட்டோன் முதலியவையாகும். கனிமச் சேர்மங்கள் மாசாக (impurity) கரிமச் சேர்மங்களுடன் சேர்க்கப்பட்டிருந்தால் பிரிப்பது சுலபம். ஏனெனில் கனிமச் சேர்மங்கள் கரிமக் கரைப்பான்களில் (organic solvent) கரைவதில்லை. படிகத்தைத் தூய்மையாக்க மீண்டும் மீண்டும் கரைசலாக்கிப் படிகமாக்க வேண்டும். படிகத்தின் உருகுநிலை (melting point) மாருமல் ஒரே நிலையாகக் கிடைக்கும் வரையில் இச் செயல்முறையைத் தொடர வேண்டும். ஒவ்வொரு சேர்மத்திற்கும் அதற்குரிய உருகுநிலை உண்டு. இதுவே அச் சேர்மம் தூய்மையானதா வென்பதை நிர்ணயிப்பதாகும்.

1—1 (b) பதங்கமாதல்

சில திடநிலை கரிமச் சேர்மங்களின் ஆவி அழுத்தம் மிக அதிகமாக இருப்பதால், சூடுபடுத்தியவுடன், உருகாமல், திடநிலையிலிருந்து நேராக ஆவி நிலைக்கு மாறிவிடுகின்றன. இம் மாற்றத்தைப் பதங்கமாதல் என்று கூறுவர். காம்ஃபர் (camphor), நாஃப்தலீன் முதலிய சேர்மங்கள் பதங்கமாகின்றன. இவற்றிலொன்று பதங்கமாகாத பொருளுடன் கலந்து இருப்பின் படம் (1-3)ல் காட்டியது போன்ற பீங்கான் தட்டில் வைத்து, அதன்மீது பஞ்சால் அடைக்கப்பட்ட புனலைக் கவிழ்த்து மூடவேண்டும். பிறகு பீங்கான் தட்டைச் சூடுபடுத்திஞல், பதங்கமாகும் பொருள் மாத்திரம் ஆவியாகிப் புனலின் உட்சுவரின் மேல் படிகமாகிறது. இதைத் தனியாகப் பிரித்துவிடலாம்.

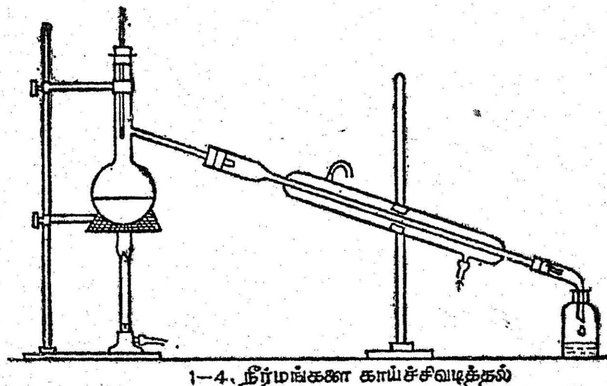


1—3. பதங்கமாதல்

1—1 (c) காய்ச்சி வடித்தல்

கரிமச் சேர்மம் நீர்ம நிலையில் இருந்து அதனுடன் மாசுகள் சேர்ந்திருப்பின் அதைக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் தூய்மை யாக்கலாம். மாசுகள் ஆவியாகாதவைகளாக இருப்பின் சுலப மாகப் பிரிக்கலாம். இரண்டு கரிம நீர்மச் சேர்மங்கள் கலந் திருப்பின் அவற்றைக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் பிரிக்கலாம்.

பென்சீன் (Benzene) சேர்மமும், நைட்ரோ பென்சீன் (nitro benzene) சேர்மமும் நீர்ம நிலையில் இருப்பவை. அவற்றின் கொதிநிலை முறையே 80·4°C, 209°C ஆகும். இவை இரண் டும் சேர்ந்து கலவையாக இருப்பின் அதைக் காய்ச்சி வடித்துச் சுலபமாகப் பிரிக்கலாம். ஏனெனில், அவற்றின் கொதிநிலை களுக்கிடையே யுள்ள வேறுபாடு அதிகம். வாலையில் இடும் பொழுது சில சொரசொரப்பான மேல் பூச்சற்ற பீங்கான் (unglazed porcelain) துண்டுகளைச் சேர்ப்பது வழக்கம். இதனால் மிகை வெப்பம் (super heating) தடுக்கப்பட்டுச் சீரான கொதிநிலை யைப் பெறலாம். நீர்மத்தின் கொதிநிலை 130°C-க்குக் குறைந் திருப்பின் சாதாரண நீர்க் குளிர்கலனைப் (water condenser) பயன் படுத்தலாம். கொதிநிலை 130-Cக்கு மேலிருப்பின் காற்றுக் குளிர் கலனைப் (air condenser) பயன்படுத்தலாம். மிகக் குறைந்த கொதிநிலையையுடைய நீர்மத்தைக் குளிரச் செய்ய குளிர்

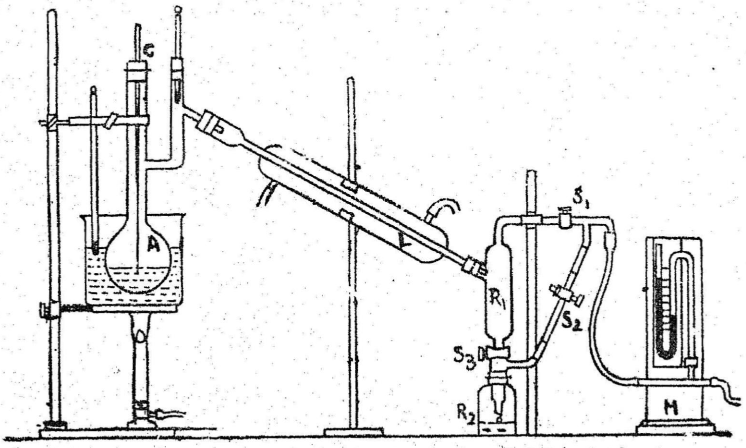


1—4. நீர்மங்களை காய்ச்சிவடித்தல்

நீரைக் குளிர்விப்பானின் வழியாகச் செலுத்தலாம். வாலையைச் சீராக வெப்பப்படுத்த நீர்க்கலம் (water bath) அல்லது எண் ணெய்க் கலத்தைப் (oil bath) பயன்படுத்தி அதன் மேல் வைத்துச் சூடுபடுத்தலாம். காய்ச்சி வடித்தல் சாதனத்தைப் படம் (1-4)ல் காண்க.

கலவையிலுள்ள இரு கூறுகளின் கொதிநிலைகள் ஒன்றுக்கொன்று நெருங்கியிருந்தால் வாலைக்கும் (retort) குளிர்கலனுக்கும் நடுவில் பிரிகை அடுக்கு (fractionating column) ஒன்றைச் செங்குத்தாக வைக்கவேண்டும். பிரிகை அடுக்குகளில் மேல் செல்லும் ஆவியும் குளிர்வதால் கீழ்நோக்கி வரும் நீர்மமும் கலக்கின்றன. முதலில் மேல்நோக்கி வெளியேறும் நீர்மம் கொதிநிலை குறைவாகவுள்ள சேர்மமாக இருக்கும்.

அநேக கரிம நீர்மங்கள் கொதிநிலையிலோ அல்லது அதற்கு முன்னதாகவோ சிதையும் இயல்புள்ளவையாக இருக்கின்றன. அழுத்தம் குறைவதனால் கொதிநிலை குறைகிறது.

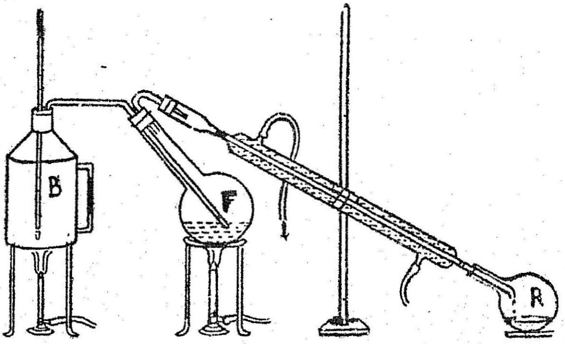


1–5. குறை அழுத்தத்தில் காய்ச்சிவடித்தல்

உதாரணமாக கிளிசராலின் (glycerol) கொதிநிலை 209°C. அழுத்தத்தை 760 மி.மீ.-லிருந்து 12 மெர்குரிக்குக் குறைத்தால் கொதிநிலையும் 209°C-லிருந்து 180°C-க்குக் குறைகிறது. குறைந்த அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தலுக்கு (distillation in vaccum) படம் 1-5-ல் உள்ள சாதனம் பயன்படுகிறது. படத்தில் A என்பது கிளாசன் வடிக் குடுவை (Claisen's distilling flask), C என்பது வெப்பமானி, L என்பது லீபிக் குளிர்கலன் (Liebig condenser), R_1, R_2 என்பவை ஏற்பிகள் (receivers), S_1, S_2, S_3 என்பவை அடைப்பான்கள், M என்பது அழுத்தமானி.

நீரில் கரையாத கரிமச் சேர்மங்கள் சில நீராவியால் ஆவியாக்கப்படுகின்றன. வேறு சில கரிமச் சேர்மங்கள் நீராவியால் ஆவியாக்கப்பட முடியாதவை. இவ்விரண்டு வகை கரிமச்

சேர்மங்களும் சேர்ந்திருப்பின் ஒன்றை மற்றொன்றிலிருந்து நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கலாம் (steam distillation). அனிலின் (aniline), நைட்ரோ பென்சீன் முதலியவை நீராவியால் ஆவியாகக் கூடியவை. இவற்றிலொன்றை மாசுகளிடமிருந்து



1.6 நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தல்

பிரிக்க நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தல் முறையைப் பயன்படுத்தலாம். படம் 1-6-ல் B என்பது நீராவியைக் கொடுக்கும் கலன். F-ல் சேர்மம் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது, R என்பது ஏற்பி (receiver).

1 — 1 (d). குரோமட்டோகிராஃபி

அலுமினா (alumina) அல்லது மெக்னீசியா அல்லது கால்சியம் கார்பனேட்டு அல்லது கரிபோன்ற ஏதேனும் ஒன்றை நீண்ட (சுமார் 3, 4 அடி) கண்ணாடிக் குழாயினுள் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். குழாயின் விட்டம் 1 அங்குலமிருக்கலாம். இருபக்கமும் திறந்திருக்கும் குழாயாக இருக்கவேண்டும். மற்ற முறைகளால் பிரிக்கமுடியாத கரிமச்சேர்மங்களை இம்முறையைக்கொண்டு பிரிக்கலாம். ஒத்த பண்புடைய சேர்மங்களும் மேற்சொன்ன பொருள்களில் வெவ்வேறு பரப்புக் கவர்ச்சியைப் பெற்றிருக்கலாம். பரப்புக் கவர்ச்சி (adsorption) வேறுகவிருக்கும் சேர்மத்தைப் பிரிப்பதே இம்முறையின் அடிப்படை. எடுத்துக்கொண்ட சேர்மக் கலவை கரையும் கரைப்பானை முதலில் குழாயினுள் பரப்புக் கவர்ச்சிப் பொருள் (adsorbent) வழியே ஊற்றவேண்டும். பிறகு கலவையின் கரைசலை ஊற்ற வேண்டும். கடைசியாக அதிக அளவு கரைப்பானை மெதுவாக ஊற்றவேண்டும். கலவையிலுள்ள கூறுகள் வெவ்வேறு வேகத்தில் கவர்ச்சிப் பொருளின் ஊடே செல்லும். வெவ்வேறு

நிறமுள்ள மண்டலங்களைக் குழாயில் காணலாம். கரைப்பானால் கழுவி ஒவ்வொரு மண்டலத்திலுமுள்ள சேர்மத்தையும் தனித் தனியே எடுக்கலாம். கரைப்பானை நீக்கித் தூய சேர்மம் பெறப்படுகிறது.

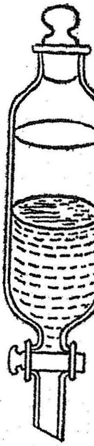
மிகச்சிறிய அளவிலுள்ள சேர்மக்கலவையை தாள் குரோமட்டோகிராஃபி (paper chromotography) முறையால் கூறுகளாகப் (components) பிரிக்கலாம். வடிதாளை (filter paper) நீளமாக வெட்டிக்கொண்டு ஒரு நுனியில் ஒரு துளி சேர்மக்கலவை வைக்கப்படுகிறது. பிறகு தாளைக் கரைப்பானில் நனையும்படி வைத்தால், கரைப்பான் தந்துகிக் கவர்ச்சியால் (capillary attraction) தாளின் வழியே சென்று மறு முனையை அடைகிறது. தாளின் மற்றொரு நுனியைக் கரைப்பான் அடைவதற்குமுன் கலவை கரைசலாகி அதிலுள்ள ஒவ்வொரு கூறும் வெவ்வேறு வேகத்தில் மற்றொரு நுனியைச் சென்றடைகின்றன. கூறுகளின் கரைசல் வெவ்வேறு நிறத்திலிருப்பதால் தாளிலேயே அதைப் பிரித்தெடுத்து நுண்மப் பகுப்பாய்வுக்கு (micro analysis) உட்படுத்தலாம்.

1 — 1 (e). *வேதிமுறை*

கரிமச் சேர்மம் மற்றொரு சேர்மத்துடன் சேர்ந்து பெறுதியைக் (derivative) கொடுத்தால், சேர்மத்தைத் தூய்மையாக்க அது முதலில் பெறுதியாக மாற்றப்பட்டு மாசுகளிலிருந்து பௌதிகமுறையில் பிரிக்கப்படுகிறது. சார்புப் பொருளைச் சிதைத்துச் சேர்மம் மீண்டும் கிடைக்கப்பெறுகிறது. உதாரணமாக ஆல்டிஹைடு மாசுடன் கலந்திருந்தால், ஆல்டிஹைடானது சோடியம் பைசல்ஃபைட் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து திடநிலையிலுள்ள பைசல்ஃபைட்டு பெறுதி கொடுக்கும். இதை வடிகட்டிப் (filter) பிரித்து எடுத்துக்கொண்டு, பிறகு சிதைத்து, தூய்மையான ஆல்டிஹைடு திரும்பப் பெறப்படுகிறது. சேர்மத்தின் மாற்று நிறத்தை நீக்கித் தூய்மையாக்க அதைக் கரைசலாக்கிப் பிறகு சிறிது வீரிய கரியைச் (active charcoal) சேர்த்து 10—15 நிமிடங்கள் கொதிக்க வைத்து வடிகட்டிப் பிறகு கரைப்பானிலிருந்து படிகமாக்கப்படுகிறது.

கரிம திட சேர்மங்களும், கரிம நீர்மங்களும் நீருடன் கலந்திருந்தால், நீர்க்கரைசலுடன் கரிமக் கரைப்பானான ஈதர் (ether) அல்லது குளோரோபார்ம் சேர்க்கப்பட்டுப் பிரிபுனலில் (separating funnel) குலுக்கப்படுகிறது. ஈதர், குளோரோஃபார்ம் போன்ற கரிமக் கரைப்பான்கள் நீருடன் கரையாதவையாத

லால் பிரிபுனலில், (படம் 1-7)-ல் காட்டியுள்ளதுபோல், இரு அடுக்குகளாக அமைவதைக் காணலாம். இரு அடுக்குகளும் தனித்தனியாகப் பிரிந்து நின்றபிறகு, கீழுள்ள அடைப்பானைத் திறந்து ஒன்று பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. மீதமுள்ள கரிமக் கரைசலிலிருந்து கரைப்பானை நீக்கிக் கரைந்துள்ள கரிமச் சேர்மத்தைப் பெறலாம்.



1—7. பிரிகைபுனல்

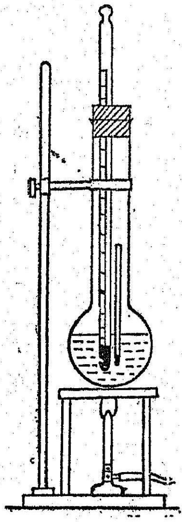
1 — 2. *தூய்மையின் ஆதாரம்* (Criteria of Purity)

கரிமச் சேர்மங்கள் திடநிலையில் இருப்பின் அதன் தூய்மையை உருகுநிலையால் (melting point) அறியலாம். கரிமச் சேர்மம் நீர்ம நிலையிலிருப்பின் அதன் தூய்மைக்கு ஆதாரம் கொதிநிலை (boiling point) யாகும்.

தூய்மையான கரிமச் சேர்மம் அதற்கு உரியதான வெப்ப நிலையில் திடீரென உருகும். தூய்மையற்றதாக இருப்பின் பல டிக்ரி உஷ்ண நெடுக்கத்தில் (range) உருகும். மீண்டும் மீண்டும் படிகமாக்கினாலும் உருகுநிலையில் மாறுதல் ஏற்படாவிடின் சேர்மம் தூய்மையானதெனக் கொள்ளலாம். சேர்மத்தை இனமறிவதற்கு அதன் உருகுநிலை பயன்படுகிறது. சில சமயங்களில் இரு சேர்மங்கள் சேர்ந்து நல்லுருகக் கலவையை (entectic mixture) கொடுப்பின் உருகுநிலை மாறாத்தன்மையதாக இருக்கும். ஆனால், இம்மாதிரி ஏற்படுவது சுலபமன்று.

உருகுநிலையைக் கண்டுபிடிப்பதற்குக் கரிமத் திண்மச் சேர்மத்தை உலரவைத்துப் பொடியாக்கிக் கொண்டு பிறகு ஒரு பக்கம் மூடிய இரண்டங்குல நீளமுள்ள தந்துகியில் (capillary tube) 0·1 அங்குலத்திற்கு எடுத்துக்கொண்டு, வெப்பமானியுடன் சேர்த்துப் படம் (1-8)-ல் காட்டியபடி வைக்கவேண்டும். குடுவையிலுள்ள நீர்மம் கிளிசரால் அல்லது நீர்ம பாரஃபின் அல்லது அடர் கந்தக அமிலமாகவிருக்கும். இந் நீர்மத்தால் தந்துகியை நனைத்து அதன் உதவியால் வெப்பமானியின் குமிழியின் (bulb) அருகில் சேர்த்து வைக்கப்பட்டுள்ளது. குடுவையை மிகச் சிறிய சுடரால் (flame) சூடுபடுத்தல் வேண்டும். உருகுநிலையின் அருகில் சுடரை மிகச் சிறிய தாக்கிக் கொள்ள வேண்டும். தூய்மையான சேர்மம் குறிப்

பிட்ட வெப்ப நிலையில் உருகும். உருகுநிலையில் சிதைவதால் சில சேர்மங்கள் குறிப்பான கூர்மையான உருகுநிலையைக் கொடுப்பதில்லை.



1-8. உருகுநிலை சாதனம்

குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் உருகினாலும் வேண்டிய சேர்மமா வென்பதை அறிய, கலவை உருகுநிலை (mixed melting point) பயன்படுத்தப்படுகிறது. கிடைக்க வேண்டிய சேர்மம் பென்சமைடு(Benzamide) என்று கொள்வோம். அதன் உருகுநிலை 130°C. கிடைத்த சேர்மமும் 130°C யை அதன் உருகு நிலையாகக் கொண்டுள்ளது. ஆனால், பென்சமைடு என்று உறுதிப் படுத்த, சிறிது பென்சமைடைக் கிடைத்த திடச்சேர்மத்துடன் கலந்து, அதன்பின் அக்கலவையின் உருகுநிலை கண்டுபிடிக்கப் படுகிறது. பிறகும் 130°C உருகுநிலையாக விருந்தால் சேர்மம் பென்சைடேயாகும். மிகச்சில சேர்மங்களில் இம்முறை தவறுவதுமுண்டு.

நீர்மத்தின் தூய்மைக்கு ஆதாரம் கொதிநிலையாகும். கொதிநிலையில் கரிமச்சேர்மம் சிதையாமலிருப்பின் கொதிநிலை மாறுபடாமல் குறிப்பாக விருக்கும். நீர்மத்தை, வடிகுடுவையில் எடுத்துக்கொண்டு, சரியான வெப்பமானியைப் பொருத்தி சுருக்கியையும் பொருத்தவேண்டும். நீர்மம் தூய்மையாக விருந்தால் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் 1°C நெடுக்கத்திற்குள் கொதித்து வடியும். மறுபடியும் கொதிக்க வைத்து வடித்தால் கொதிநிலையில் மாறுதல் இராது. கொதிநிலையைக் கண்டு பிடிக்கும்பொழுது மிகை வெப்பத்தைத் தடுக்க மேல்பூச்சற்ற பீங்கான் பொடி (unglazed porcelain pieces) சேர்க்கவேண்டும். கொதிநிலை மாறுக் கலவைகளும் (azeotropic mixture) குறிப்பான மாருத வெப்ப நிலையைக் கொடுப்பவைகளாகும் என்பது கவனிக்கத்தக்கது.

நீர்மத்தின் தூய்மைக்கு மற்ற ஆதாரங்கள் ஒளி விலகல் எண் (refractive index), அடர்த்தி (specific gravity), மூலக்கூறு திருப்பு எண் (molecular rotation) முதலியன வாகும்.

1 — 3. பகுப்பாய்வு

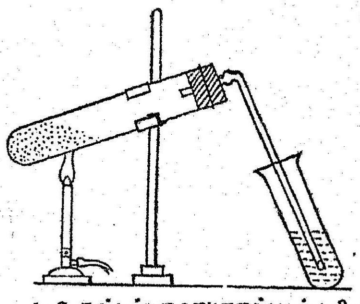
பகுப்பு இருவகைப்படும்: (*a*) பண்பறி பகுப்பு (qualitative analysis), (*b*) அளவறி பகுப்பு (quantitative analysis). கரிமச் சேர்மங்களில் பொதுவாகக் காணப்படும் தனிமங்களாவன: கார்பன், ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன், ஹாலோஜென்கள், சல்ஃபர், பாஸ்பரஸ், சில உலோகங்கள் முதலியன.

1 — 3 (a) பண்பறி பகுப்பு

அநேக கரிமச் சேர்மங்கள் புகைக்கரிச் சுடரை (sooty flame) கொடுக்கின்றன; அல்லது அதிகமாக நெருப்பில் காய்ச்சினுல் கரியாக மாறிவிடுகிறது. கரிமச் சேர்மத்தை அறிய முக்கியமான வழி காப்பர் ஆக்சைடால் ஆக்சிஜனை ஏற்றம் செய்து கார்பன் டைஆக்சைடாக மாற்றிச் சுண்ணும்பு நீரினுள் செலுத்திப் பால்போல் மாறுவதைக் காண்பதாகும்.

கார்பன்

எளிதில் இளகாத கண்ணுடிக் குழாயில் (hard glass) உலர்த்தப்பட்ட கரிமச்சேர்மம் சிறிதளவு எடுத்துக்கொண்டு அதனுடன் சுமார் 20 பங்கு எடையுள்ள பொடிசெய்த காப்பர் ஆக்ஸைடை நன்ருகக் கலந்து கொள்ளவேண்டும். குழாயின் வாயில் படம் (1-9)-ல் காட்டியுள்ளதுபோல் தக்கையுடன் கூடிய வெளிவிடு குழாயைப் பொருத்தவேண்டும். கலவையை நன்ருகச் சூடுபடுத்திஞல் கார்பனுனது ஆக்ஸிஜன் ஏற்றத்திஞல் கார்பன் டைஆக்ஸைடாக மாறிவிடுகிறது. ஹைட்ரஜன் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்திஞல் நீராக மாறிக்கண்ணுடிக் குழாயின் குளிர்ந்த சுவரில் படிகிறது. இதை உறுதிப்படுத்த நீரற்ற காப்பர் சல்ஃபேட்டு தூளைத் தூவிஞல் நீலமாக மாறுவதைக் காணலாம். வெளிவிடுகுழாயைச் சுண்ணும்பு நீருள்ள சோதனைக் குழாயினுள் வைத்துக் கொப்புளிக்கச் செய்தால் சுண்ணும்பு நீர் பாலாக மாறும். இது வெளிவரும் வாயுவில் கார்பன் டைஆக்சைடு இருப்பதைப் புலப்படுத்துகிறது. சேர்மம் வாயுநிலையிலோ, எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய நிலையிலோ இருந்தால், ஆவியைச் சூடுபடுத்திய காப்பர் ஆக்சைடுள்ள குழாய் வழியே செலுத்துதல் வேண்டும்.



1–9. கார்பன், ஹைட்ரஜன் கண்டறிதல்

ஆக்சிஜன்

ஆக்சிஜனைக் கண்டுபிடிக்க எளியமுறை கிடையாது. ஆக்சிஜனையுடைய கரிமச் சேர்மத்தை நீரற்றதாக்கிச் சோதனைக் குழாயில் சூடுபடுத்தினால், குழாயின் குளிர்ந்த உட்சுவரில் நீர்த் துளிகள் படியும். அவ்வாறு படிந்தால் கரிமச்சேர்மத்தில் ஆக்சிஜனும் ஹைட்ரஜனும் இருப்பது உறுதி. இரண்டாவதாக ஆக்சிஜனில்லாத இடத்தில் சூடுபடுத்திய கார்பனை வைத்து அதன் வழியே ஆக்சிஜனையுடைய கரிமச்சேர்மத்தின் ஆவியைச் செலுத்தினால், கரிமச்சேர்மம் சிதைந்து அதிலுள்ள ஆக்சிஜன் கார்பனுடன் சேர்ந்து, கார்பன் டைஆக்ஸைடாக மாறுவதைக் காணலாம். வெளிவரும் வாயு கார்பன் டைஆக்சைடாக விருப்பதால் கரிமச் சேர்மம் ஆக்சிஜனையுடையது என்பது தெளிவாகும்.

நைட்ரஜன்

நைட்ரஜனையுடைய சில சேர்மங்களைச் சூடுபடுத்தினால் எரியும் ரோமத்தைப்போன்ற நாற்றத்தைக் கொடுக்கின்றன. எல்லா நைட்ரஜன் சேர்மங்களும் லாசேன் சோதனையைக் (Lassaigne's test) கொடுக்கின்றன. இச் சோதனையில் சிறிதளவு சோடியம் அல்லது பொட்டாசியத்துடன் சுமார் 0·1 கி. கரிமச்சேர்மம் ஒரு சிறிய சுடு குழாயில் (ignition tube) எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. சுடுகுழாய் வேதிவினை முற்றும்வரை மெதுவாய் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. கரிமச்சேர்மம் சுலபமாக ஆவியாகி வெளிச் சென்றுவிடும் தன்மையதாக விருந்தால் சோடியத்தை உருக்கிக் கொண்டு அதன்மேல் சேர்மத்தைச் சேர்க்கலாம். மெதுவாகச் சூடேற்றப்பட்டுச் சிவப்பாக மாறிய பீங்கான் உரலிலுள்ள சுமார் 20 க.செ.மீ. நீரில் திடீரென நனைத்தால் குழாய் பொடியாகி விழும். வினைபுரியாத சோடியம் இருப்பின் எரிந்து தணியும். பொடியான கண்ணாடி, கருப்புப் பொருள், நீர் மூன்றையும் நன்றாகச் சிறு உலக்கையால் பொடி செய்து வடிதாள் வழியாக வடிகட்டிக் கிடைத்த வடிநீருடன் ஃபெர்ரஸ் சல்பேட்டு கரைசலைப் புதிதாகத் தயாரித்துக் கலந்து சிறிது நேரம் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். பிறகு நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் இரண்டு மூன்று துளிகள் ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலையும் அத்துடன் கலந்தால் கருநீலக் கரைசல், அல்லது நீல வீழ்படிவு கிடைக்கும். இதுவே நைட்ரஜனை வலியுறுத்தும் சோதனை. நீல நிறமோ, நீல நிற வீழ்படிவோ கிடைக்காவிடில் எடுத்துக்கொண்ட கரிமச்சேர்மத்தில் நைட்ரஜன் இல்லையென்று கொள்ளவேண்டும். சேர்மத்திலுள்ள நைட்ரஜனும் கார்பனும்

சோடியத்துடன் கலந்து சோடியம் சயனைடைத் தருகிறது. பிறகு சோடியம் சயனைடு, ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டு, சோடியம், ஹைட்ராக்சைடு (சோடியமும் நீரும் வினைபுரிந்து கிடைத்தது) மூன்றும் சேர்ந்து சோடியம் ஃபெர்ரோசயனைடு தோன்றுகிறது. இதை அமிலக் கரைசலாக்கி ஃபெர்ரிக்குளோரைடு கரைசலுடன் சேர்த்தால் பிரஷ்யன் நீலம் (Prussian blue) தோன்றுகிறது.

$$FeSO_4 + 2\,NaOH = Fe\,(OH)_2 + Na_2\,SO_4$$

$$6\,NaCN + Fe\,(OH)_2 = Na_4\,Fe(CN)_6 + 2\,NaOH$$

$$4\,FeCl_3 + 3\,Na_4\,Fe\,(CN)_6 = Fe_4\,[Fe\,(CN)_6]_3 + 12\,NaCl$$

பிரஷ்யன் நீலம்

ஹாலஜன்கள்

கரிமச் சேர்மங்களிலுள்ள ஹாலஜன்கள் சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலுடன் வினைபுரியாது. ஹாலஜன் அயனிகளுடன் மாத்திரமே சில்வர் நைட்ரேட்டு வினைபுரிய முடியும். கரிமச் சேர்மத்திலுள்ள ஹாலஜன்களை அயனியாக்கச் சிறிதளவு சோடியத்துடன் சேர்மத்தைச் சேர்த்துச் சுடுகுழாயில் வைத்து உருக்க வேண்டும். உருக்கிய பிறகு சூட்டுடன் பீங்கான் உரலிலுள்ள சுமார் 20 க.செ.மீ. நீரில் திடீரென நனைத்தால் பொடியாகி விடும். இதை நீருடன் சேர்த்து நன்குகப் பொடியாக்கி வடிகட்டி, வடிநீருடன் (filtrate) சிறிது நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துக் கொதிக்கவைக்க வேண்டும். இதனால் H_2S, HCN முதலியவை வெளியேறிவிடும். குளிரவைத்து, பிறகு சிறிது சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலைச் சேர்த்தால் வெள்ளை அல்லது மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு தோன்றும். இதுவே கரிமச்சேர்மத்தில் ஹாலஜன் இருப்பதைக் காட்டுவதாகும். (சோடியத்திற்கு பதில் சோடியம் கார்பனேட்டும் சிங்க் தூளும் சேர்ந்த கலவையைப் பயன்படுத்தலாம்.) வீழ்படிவு அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடில் கரைகிறதா என்பதைச் சோதித்து, குளோரின், புரோமின் அல்லது அயோடின் என்ற ஹாலஜனில் எது கரிமச்சேர்மத்தில் உள்ளது என்பதை அறியலாம்.

ஹாலஜன்களைக் கண்டுபிடிக்க மற்றொரு சுலபமான சோதனை பெயில்ஸ்டீன் சோதனை (Beilstein's test)யாகும். காப்பர் ஆக்சைடு கம்பியைக் கரிமச்சேர்மத்தில் நனைத்துப் பிறகு புன்சென் சுடரில் (Bunsen flame) காட்டினால் பச்சை நிறம் தோன்றும். இது ஒரு நுண்ணிய சோதனையாகும். யூரியா (urea) போன்ற சில சேர்மங்களில் ஹாலஜன் இல்லாவிடினும் இச்சோதனையில் அவை பச்சை நிற சுவாலையைக் கொடுக்கும்.

சல்ஃபர்

சுமார் 0·1 கி. கரிமச் சேர்மத்துடன் கடலை அளவு சோடியத்தைச் சுடுகுழாயில் எடுத்துக்கொண்டு நன்றாகச் சூடுபடுத்திக் காய்ச்சி பிறகு நீரில் நனைத்து உடைத்துப் பொடியாக்கி, வடிகட்டிக் கிடைத்த வடிநீரில் ஒரு துளி புதிதாகத் தயாரித்த நீர்த்த சோடியம் நைட்ரோ புருசைடு (sodium nitro prusside) கரைசலைச் சேர்க்க ஊதா (violet) நிறம் கிடைத்தால் கரிமச் சேர்மத்தில் சல்ஃபர் இருப்பதாகக் கொள்ளவேண்டும். சோடியம் நைட்ரோ புருசைடுக்குப் பதில் அசெட்டிக் அமிலமும் லெட் அசெட்டேட்டு [$CH_3COOH+(CH_3COO)_2Pb$] கரைசலும் கலந்த கலவையைச் சேர்த்தால் கருப்பு நிற லெட் சல்ஃபைடு (PbS) வீழ்படிவு கிடைக்கும்.

சல்ஃபரும் நைட்ரஜனும் சேர்ந்து கரிமச்சேர்மத்திலிருந்தால் மேலுள்ள சோதனையில் சோடியம் நைட்ரோ புருசைடு கரைசலைச் சேர்ப்பதற்குப் பதிலாக ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் சில துளிகள் ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலையும் சேர்த்தால் ரத்தச் சிவப்பு நிறம் கிடைக்கும். ஏனெனில் சல்ஃபர், நைட்ரஜன், சோடியம் மூன்றும் சேர்ந்து சோடியம் தயோசயனேட்டு (NaCNS) வினைபொருளாகத் தோன்றுகிறது. இதுவே ஃபெர்ரிக் குளோரைடுடன் சேர்ந்து சிகப்பு ஃபெர்ரிக் தயோசயனேட்டைக் கொடுக்கிறது.

பாஸ்பரஸ்

கரிமச்சேர்மத்துடன் சோடியம் கார்பனேட்டு, பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டு உப்பு முதலியவைகளைக் கலந்து நன்றாக உருக்கினால் சோடியம் பாஸ்பேட்டு உண்டாகும். இத்துடன் நீரைக் கலந்து கொதிக்கவைத்து, வடிகட்டி, வடிநீருடன் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தையும் அதிக அளவு அம்மோனியம் மாலுபிடேட் (ammonium molybdate) கரைசலையும் கலந்தால் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு அதிக அளவில் தோன்றுகிறது. இது பாஸ்பரசைக் கண்டுபிடிக்க உதவும் சோதனையாகும்.

சேர்மத்தில் ஆர்சனிக் இருந்தால் சோடியம் ஆர்சனேட்டு கிடைக்கும்.

உலோகங்கள்

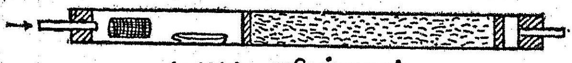
பிளாட்டினம் தகட்டில் கரிமச் சேர்மத்தை வைத்து சுட்டால் உலோகமானது ஆக்சைடு அல்லது கார்பனேட்டாக

மாறிவிடும். இதைச் சாதாரண கனிமப் பண்பறி பகுப்பு (Inorganic qualitative analysis) முறையால் சோதித்து உலோகம் யாதென அறியலாம். மெர்க்குரி போன்ற ஆவியாக மாறக்கூடிய உலோகமாயிருந்தால் கரிமச் சேர்மத்தை அடர் கந்தக அமில மும் அடர் நைட்ரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து பிறகு கிடைக்கும் உலோகச் சேர்மத்தைக் கனிமப் பண்பறி பகுப்பு முறையால் ஆராய வேண்டும்.

1—3 (b) *அளவறி பகுப்பு*

கார்பனையும் ஹைட்ரஜனையும் நிர்ணயித்தல் (Estimation of carbon and hydrogen): இம்முறை 1831ஆம் ஆண்டில் லீபிக் (Liebig) என்பவரால் முதலில் கையாளப்பட்டது. இதுவரையில் சிறிதே மாற்றம் அடைந்துள்ளது. ஒரே சோதனையில் கார்பனும் ஹைட்ரஜனும் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இவ்விரண்டும் கூப்ரிக் ஆக்சைடால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்பட்டுக் கார்பன் டைஆக்சைடாகவும் நீராகவும் முறையே மாறுகின்றன. கார்பன் டைஆக்சைடின் எடை, எடை தெரிந்த 50% பொட்டாஷ் கரைசலில் உறிஞ்சப்பட்டுக் கணக்கிடப்படுகிறது. நீரின் எடை, எடை தெரிந்த கால்சியம் குளோரைடு ($CaCl_2$) சிறுமணிகளால் (granule) உறிஞ்சப்பட்டுக் கணக்கிடப் படுகிறது.

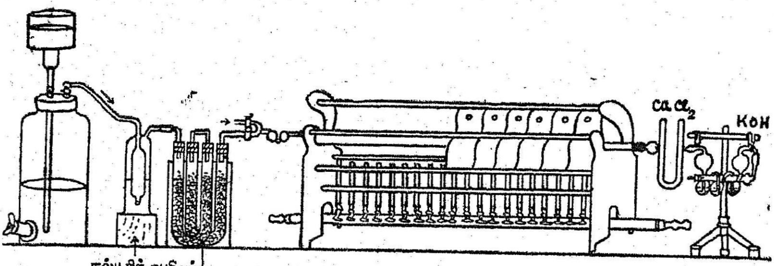
சாதனத்தின் முக்கிய பாகம் எரிதல் குழாய் (combustion tube) ஆகும். இதன் நீளம் சுமார் 90 செ.மீ. அதன் விட்டம் சுமார் 12 மி.மீ. நீளத்தில் சுமார் மூன்றில் இரண்டு பங்கு காப்பர்



1—10(a). எரிதல்குழாய்

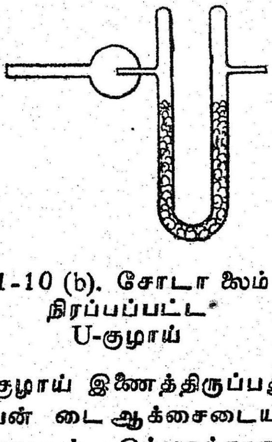
ஆக்சைடின் பெரிய தூள்களால் நிரப்பப்பட்டிருக்கிறது [படம்—10 (a)]. காப்பர் ஆக்சைடின் இரு பக்கத்திலும் கல் நார் (asbestos) பொருத்தி வைக்கப்பட்டுள்ளது. எரி குழாயை உலையினுள் (furnace) வைத்து தீப்பற்று ஓடுகளால் படம் (11-1)-ல் காட்டியது போல் மூடவேண்டும். வெளியிலிருந்து வரும் காற்றை நீரற்றதாக்க அடர் H_2SO_4 வழி மூலமாகவும், இரண்டாவதாக கார்பன் டைஆக்சைடை நீக்க சோடா லைம் (soda lime) நிரப்பப்பட்ட U-குழாய் வழியாகவும் செலுத்திப்

பிறகு எரிதல் குழாயினுள் புகச் செய்ய வேண்டும். அது பொழுதே பர்னர் வரிசையால் எரிதல் குழாயை நன்ருகச் சூடு



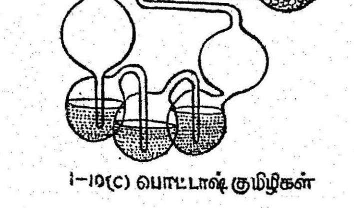
1-11. கார்பனையும் நைட்ரஜனையும் நிர்ணயிக்கும் சாதனம்

படுத்த வேண்டும். சுமார் 45 நிமிடங்கள் ஆன பிறகு மெதுவாக வெப்ப நிலையை அறை வெப்ப நிலைக்குக் கொண்டு வர வேண்டும். காற்றுச் செலுத்துவதை நிறுத்தக்கூடாது. எடை தெரிந்த கால்சியம் குளோரைடுள்ள U-குழாயையும் (படம் 1-10b) 50% KOH கரைசல் பாதி அளவு நிரப்பப்பட்ட, எடை தெரிந்த பொட்டாஷ் குமிழிகளை (potash bulbs) யும் (படம் 1-10c) எரிதல் குழாயுடன் கன ரப்பர் குழாயினுல் இணைத்திட வேண்டும். இச் சோதனையில் ஒவ்வோர் இணைப்பும் காற்றுப் புக முடியாதவாறு இருக்க வேண்டும். பொட்டாஷ் குமிழிக்கு அடுத்துச் சிறு சோடா லைம் குழாய் இணைத்திருப்பது வெளிக்காற்றிலிருந்து நீரையும், கார்பன் டை ஆக்சைடையும் உட்புகாமல் தடுப்பதற்காகும்.



1-10 (b). சோடா லைம் நிரப்பப்பட்ட U-குழாய்

கரிமச் சேர்மம் திடப் பொருளாகவிருந்தால் பீங்கான் படகு (c)-ல் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். நீர்சமமாக விருந்தால் சிறு குமிழியில் எடுத்துக் கொள்ளலாம். சுமார் 0·2 கி. எடை சரியாக நிறுத்து எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். B என்ற விடத்தில் எரிதல் குழாயில் காப்பர் ஆக்சைடு கம்பி வலைச்சுருள் ஒன்றை வைத்திட வேண்டும். எதிர்த் திசையில் விரவுதல் ஆகும்



1-10(c) பொட்டாஷ் குமிழிகள்

ஆவியை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்வதற்காக இது வைக்கப்படு கிறது. சேர்மமுள்ள பீங்கான் படகைக் கால தாமதமில்லாமல் எரிதல் குழாயினுள் வைத்து மூடிவிட வேண்டும். நீரற்ற, CO_2 நீக்கப்பட்ட காற்றைச் செலுத்துவதை நிறுத்தலாகாது. விநாடிக்கு 2 குமிழிகள் என்ற வேகத்தில் காற்றைச் செலுத்த வேண்டும். சோதனை முடிவதற்கு முன் காற்றுக்குப் பதில் தூய ஆக்சிஜனைச் செலுத்த வேண்டும். சூடுபடுத்த ஆரம்பித்த வுடன் மெதுவாக இரண்டு முனைகளிலிருந்து சூடுபடுத்தி படகு இருக்குமிடத்தில் கடைசியில் சூடுபடுத்த வேண்டும். குப்ரிக் ஆக்சைடின் வெப்பநிலை 800°C-ல் இருக்க வேண்டும். சோதனை முடிய இரண்டு மணி நேரமாகும். இரண்டு மணிக்குப் பிறகு வெப்ப நிலையை மெதுவாக அறை வெப்ப நிலைக்குக் கொணர வேண்டும். அப்பொழுதும் தூய காற்று சாதனத்தின் வழியே மெதுவாகப் போய்க்கொண்டே இருத்தல் வேண்டும். மெது வாகப் பொட்டாஷ் குமிழிகளையும், கால்சியம் குளோரைடு U-குழாயையும் எடுத்து இரு பக்கத்திலும் மூடி அறை வெப்ப நிலையில் நிறுக்க வேண்டும். எடைகளிலிருந்து சோதனையில் கிடைத்த CO_2-ன் எடையையும் H_2O வின் எடையையும் கணக் கிடலாம். அதிலிருந்து கார்பனின் சதவிகிதத்தையும், ஹைட்ர ஜனின் சதவிகிதத்தையும் கண்டுபிடிப்பது எப்படியென்பதைக் கீழே கொடுத்துள்ள கணக்கின்மூலம் அறியலாம்.

கரிமச் சேர்மம் நைட்ரஜனையுடைய சேர்மமாகவிருந்தால் காப்பர் ஆக்சைடு தூள்களுக்கு அடுத்து எரிதல் குழாயின் வலது முனையில் காப்பர் வலைச்சுருள் ஒன்றை வைக்க வேண் டும். இது குழாயினுள் தோன்றிய நைட்ரஜன் ஆக்சைடை நைட்ரஜனாக மாற்றிக் கால்சியம் குளோரைடாலும் பொட்டாஷ் கரைசலாலும் உறிஞ்சாமல் வெளிச் செலுத்தப் பயன்படுகிறது. ஹாலஜன் அல்லது சல்ஃபர் கரிமச் சேர்மத்தில் இடம் பெற்றிருந் தால் காப்பர் ஆக்சைடு தூளுக்குப் பதிலாக லெட் குரோமேட்டு ($PbCrO_4$) தூளை வைக்க வேண்டும். இது ஹாலஜனையும் சல் ஃபரையும், லெட் ஹாலைடாகவும் லெட் சல்ஃபேட்டாகவும் மாற்றித் தன்னிடையே இருத்திக்கொள்ளும்.

கணக்கு

0·1810 கி. கரிமச் சேர்மம் எரிதலில் 0·6170 கி. CO_2 வும் 0·102 கி. H_2O-வும் கொடுக்கிறது. அதில் கார்பன், ஹைட்ரஜன் சதவிகிதம் என்ன?

44 கி. கார்பன் டைஆக்சைடில் 12 கி. கார்பன் உண்டு.

0·6170 கி. CO_2 வில் $\frac{0.617 \times 12}{44}$ கார்பன்

0·1810 கி. சேர்மத்தில் கார்பன் சதவீதம்

$$= \frac{0·617 \times 12}{44} \times \frac{100}{0·1810} = \underline{93·0}$$

18 கி. நீரிலுள்ள ஹைட்ரஜன் 2 கி.

0· 102 கி. நீரிலுள்ள ஹைட்ரஜன் $\frac{0·102 \times 2}{18}$

0· 1810 கி. சேர்மத்தில் ஹைட்ரஜன் சதவீதம்

$$\frac{0·102 \times 2}{18 \times 0·1810} \times 100$$

$$= 6·26$$

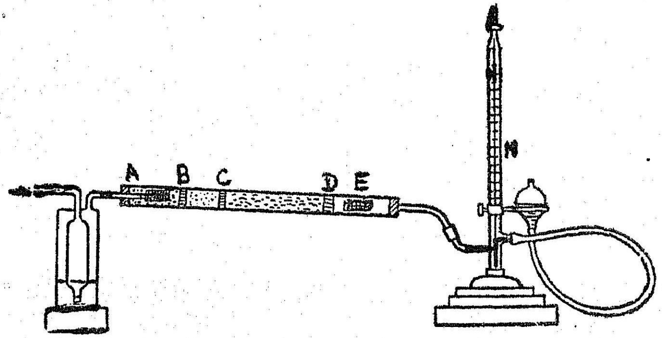
நைட்ரஜனை நிர்ணயித்தல் (Estimation of Nitrogen)

நைட்ரஜன் உள்ள கரிமச் சேர்மங்களைக் காப்பர் ஆக்சைடால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் (oxidation) செய்தால் கார்பன் டைஆக்ஸைடு, நீர், நைட்ரஜன், நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடு முதலியவை கிடைக்கின்றன. இவ் விளைபொருள்களைச் சூடுபடுத்திய காப்பர் கம்பிவலையின் வழியே செலுத்தினால், நைட்ரஜன் ஆக்சைடுகள் நைட்ரஜனாக ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்யப்படுகின்றன. வெளிவரும் வாயுக்களை 40% பொட்டாஷ் கரைசலின் வழியே செலுத்தினால், நீரும் கார்பன் டைஆக்ஸைடும் உறிஞ்சப்பட்டு நைட்ரஜன் மாத்திரம் வெளிவருகிறது. இது நைட்ரோ மீட்டரின் உதவியால் அளக்கப்படுகிறது. இம் முறைக்கு *டூமா முறை* (Dumas' method) எனப் பெயர்.

டூமா முறை (Dumas' Method)

கார்பன், ஹைட்ரஜன் நிர்ணயிக்கப் பயன்பட்ட எரிதல் குழாயை எடுத்துக் கொண்டு படம் (1-12)-ல் காட்டியது போல் நிரப்பிக்கொள்ள வேண்டும். AB பாகம் காப்பர் ஆக்ஸைடு தூள்களைக் காட்டுகிறது. அதன் இரு புறங்களில் கல்நார் அடைப்பு இருக்கிறது. BC என்பது 10 கி. காப்பர் ஆக்சைடும் சுமார் 0·25 கிராம் கரிமச் சேர்மமும் கலந்த கலவையாகும். கரிமச்சேர்மத்தின் எடை சரிவர தெரிய வேண்டும். CD என்பது காப்பர் ஆக்சைடின் பெரும் தூள்கள். இதற்கு இருபக்கத்திலும் கல்நார் அடைப்பு இருக்கிறது. E என்பது, மீதைல் ஆல்கஹால் உதவியால் புதிதாக ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம்

செய்யப்பட்ட காப்பர் கம்பிவலைச்சுருள் N என்பது ஸ்கிஃப் நைட்ரோ மீட்டர் (Schiff's Nitrometer). இதில் 40% KOH கரைசல் நிரப்பப்பட்டுள்ளது.



1-12. டூமாவின் நைட்ரஜனை நிரணயிக்கும் சாதனம்

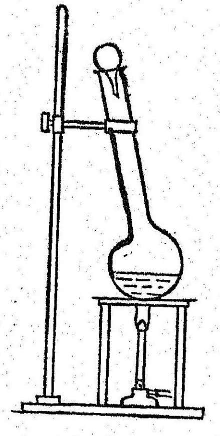
A-க்கு பக்கத்தில் அடர் கந்தக அமிலம் கொண்ட வாயு கழுவி (gas-washer) வைக்கப்பட்டுள்ளது. வெளியிலிருந்து கார்பன்'டைஆக்சைடு வாயு வினடிக்கு 2 குமிழிகள் வீதம் அனுப்பப்படுகிறது. CO_2 வானது சோடியம் பைகார்பனேட்டு அல்லது மானசைட்டுவை சூடுபடுத்தி கிடைக்கப் பெறுகிறது. எரிதல் குழாயை உலையில் வைத்து, நைட்ரோ மீட்டரை இணைக்காமல் இருக்கும் பொழுது CO_2 குழாயின் வழியே சுமார் 20 நிமிடங்கள் செலுத்தப்படுகிறது. உள்ளிருக்கும் காற்றை வெளியேற்றி அதன் இடத்தை CO_2 நிரப்புகிறது. பிறகு நைட்ரோமீட்டர் இணைக்கப்படுகிறது, எரிதல் குழாய் சூடு படுத்தப்படுகிறது. CO_2 நிற்காமல் குழாயின் வழியே சென்று கொண்டிருக்கிறது நைட்ரோமீட்டரிலுள்ள KOH கரைசல் CO_2 முழுவதையும் உறிஞ்சி விடுவதால் அதற்குமேல் நைட்ரஜன் சென்று அடைகிறது. சோதனைக்கு மாத்திரம் 30 நிமிடங்கள் ஆகும். நைட்ரஜன் இனிவராது என்று தெரிந்தவுடன் அறைவெப்பம் அடையும் வரை CO_2 வை செலுத்திக் கொண்டிருக்க வேண்டும். நைட்ரோமீட்டரை நீக்கி, மூடி, பிறகு நைட்ரோ மீட்டரிலுள்ள பொட்டாஷ் கரைசலின் மட்டம் உள்ளும் வெளியும் ஒன்றாக இருக்கச் செய்து, நைட்ரஜனின் அளவு நேரிடையாகவே குறிக்கப்படுகிறது. அறை வெப்பம், வாயுமண்டல அழுத்தம், அறை வெப்ப நிலையில் நீராவியின் அழுத்தம் (aqueous tension) முதலியவை

களை குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். இதிலிருந்து நைட்ரஜன் எடையையும், கரிமச் சேர்மத்தில் அதன் சதவிகிதத்தையும் கணக்கிடலாம். எரிதல் சரிவர இல்லாவிடில் கார்பன் மானுக் ஸைடு தோன்றி நைட்ரஜன் அளவை அதிகமாகக் காட்டும்.

கெல்டால் முறை (Kjeldahl's Method)

எல்லா நைட்ரஜன் சேர்மத்திற்கும் இம்முறையை கையாள முடியாது. பிரிடின் (pyridine) குவினோலின் (quinoline), ஆசோச் சேர்மம், நைட்ரோச் (nitro) சேர்மம் முதலியவைகளில் நைட்ர ஜன் சுலபமாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யக்கூடிய நிலையில் இல்லாததால் கெல்டால் முறையால் நைட்ரஜனை நிர்ணயிக்க முடியாது.

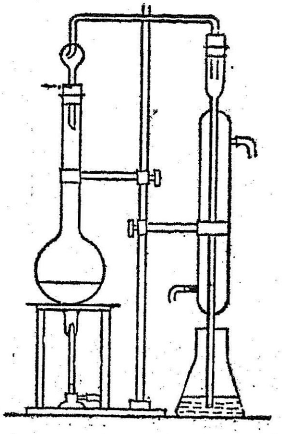
இம்முறையில் நைட்ரஜன் சேர்மம் அடர் கந்தக அமிலத் துடன் நன்ருக ஒருமணிநேரத்திற்கு மேல் கொதிக்கவைக்கப் படுகிறது. குளிரவைத்து அதிக அளவு சோடியம் ஹைட் ராக்ஸைடுவை சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தால் அமோனியாவாயு வெளிவரும். இதை தெரிந்த அளவு வலிவறி (Standard) அமிலத்தினுள் செலுத்தி உறிஞ்சி எஞ்சிய அமிலத்தை தரம் பார்ப்பதன் மூலம் கணக்கிட்டுச் சேர்மத்தின் நைட்ரஜனை கணக்கிடலாம்.



1 – 13 கெல்டால் குடுவை

கெல்டால் குடுவை (Kjeldahl flask's) என்ற நீண்ட கழுத்தையுடைய (படம் 1-13) குடுவை யில் சுமார் 1 கி. நைட்ரஜனுள்ள சேர்மத்தை எடுத்துக் கொண்டு 20 க.செ.மீ. அடர் கந்தக அமிலத்தையும் 10 கி. பொட்டாசியம் சல்பேட்டுவையும் (K_2SO_4) சேர்த்து குடுவை யின் வாயை புனலால் மூடவேண்டும். குடுவையைப் புகை வெளியேற்றுமிடத்தில் (Fume cupboard) வைத்துக் கொதிக்கும் வரை யில் நன்ருக சூடுபடுத்தவேண்டும். $CuSO_4$ படிகமாவது, துளி மெர்குரியாவது சேர்த் தால் அவை வினை வேக மாற்றியாக (catalyst) பயன்படும். நீர்மம் நிறமற்றதாக மாறின பிறது (0.1 க. செலினியம் நிறமற்றதாக்க உதவும்) குளிரவைத்து நீரைக்கலந்து நீர்க்க வேண்டும். பிறகு உருண்டையான குடுவை யில் மாற்றி, சுமார் 150 க.செமீ. 40% சோடியம் ஹைட்ராக் சைடுக் கரைசலைச் சேர்த்து சின்க் மணிகள் சிலவும் போட்டுச் சுருக்கியுடன் (condenser) படம் (1-14)ல் காட்டியது போல் இணைக்

கப்படுகிறது. சுருக்கியின் கீழ் நுனி அளவறி வலிவறி சல்ஃபூரிக் அமிலத்தினுள் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. கரைசலைமெதுவாகச் சூடுபடுத்தினுல் அமோனியா வெளிவந்து அமிலத்துடன் கலந்து அதை நடுநிலையாக்குகிறது. வினை முடிந்தப் பிறகு எஞ்சியுள்ள அமிலத்தை வலிவறி காரத்துடன் தரம்பார்த்து வெளிவந்த அமோனியா நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.



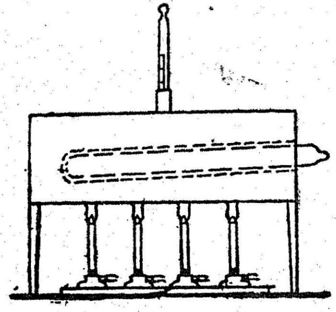
1-14. கெல்டால் முறையில் நைட்ரஜனை நிர்ணயிக்கும் சாதனம்

வெளிவந்த அமோனியா 'v' க.செ.மீ. நார்மல் அமிலத்தை நடுநிலையாக்கினுல், 'w' என்பது கெல்டால் சோதனைக்கு எடுத்துக் கொண்ட கரிமச் சேர்மத்தின் எடை என்று வைத்துக் கொண்டால் சேர்மத்தில் நைட்ரஜனின் சதவீதம்

$$= \frac{1 \cdot 4\, v}{w} \text{ ஆகும்.}$$

ஹாலஜனை நிர்ணயித்தல் (Estimation of Halogen)

முக்கிய முறைக்கு *கேரியஸ்முறை* (Carius' Method) எனப் பெயர். ஹாலஜனிருக்கும் கரிமச் சேர்மத்துடன் புகையிடும் நைட்ரிக் அமிலத்தையும் (fuming nitric acid) சில்வர் நைட்ரேட்டு படிகத்தையும் கலந்து அதிவெப்ப நிலையில் நன்ருக சூடுபடுத்த வேண்டும். சில்வர் ஹாலைடு வீழ்படிவுக் கிடைக்கப் பெறுகிறது: இதன் எடையிலிருந்துச் சேர்மத்திலுள்ள ஹாலஜனின் சதவிகிதம் கணக்கிடப்படுகிறது. அயோடின் சேர்மத்திலிருந்தால் சில்வர் அயோடைடு தோன்றுகிறது. இது $AgNO_3$ கலந்த HNO_3. கரையும் தன்மையது. ஆகையால் AgI வீழ்படிவு எதிர்பார்ப்பதை விடக் குறைந்திருக்கும்.



1-15. கேரியஸ் முறையில் ஹாலஜனை நிர்ணயிக்கும் சாதனம்.

கேரியஸ் குழாய் (Carius tube) என்பது 50 செ.மீ. நீளமும் 2 செ.மீ. விட்டமும் உள்ள ஒரு பக்கம் திறந்த குழாயாகும் இதில் சுமார் 0·2 கி. கரிமச்

சேர்மத்தை சரியாக நிறுத்து எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும் பிறகு 3 க.செ.மீ. புகையிடும் நைட்ரிக் அமிலமும் சில சில்வர் நைட்ரேட்டு படிகங்களும் சேர்க்க வேண்டும். பிறகு குழாயை (படம் 1-15) உருக்கி மூடிவிட வேண்டும். இதை மூடிய பாம்ப் உலையினுள் (Bomb furnce) வைத்து 200° — 250°C வரை சூடுபடுத்த வேண்டும். சுமார் 4 மணிக்குமேல் இந்நிலையில் இருந்த பிறகு, மெதுவாக குளிரவிட்டு, அறை வெப்ப நிலைக்கு வந்த பிறகு சுடரால் குழாயின் நுனியைத்திறந்து உள்ளிருப்பதை முகவையில் (beaker) எடுத்து, கழுவி, நீரால் நீர்த்துக் கொதிக்க வைத்து கூச் மூசையின் (Gooch crucible) வழியாக வடிகட்டி கழுவி, உலர்த்தி எடையை நிறுத்து அறியவேண்டும். மூசையின் எடை சோதனைக்கு முன்னும் பின்னும் தெரிந்திருந்தால் அதன் வித்தியாசம் சில்வர் ஹாலைடுவின் எடையாகும்,

எடுத்துக் கொண்ட கரிமச் சேர்மத்தின் எடை 'w_1' என்றும் சில்வர் குளோரைடுவின் எடை 'w_2' என்றும் எடுத்துக் கொண்டால் சேர்மத்தில் குளோரினின் சதவீதம்

$$= \frac{w_1}{w_2} \times \frac{100 \times 35\cdot46}{143\cdot5}$$

ராபர்ட்சன் முறை

ஹாலஜனையுடைய (புரோமின், குளோரின்) கரிமச் சேர்மத்தைக் குரோமிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து கொதிக்க வைக்க வேண்டும். கொதித்து வெளிவரும் ஆவியைத் துல்லியமான காற்றின் உதவியால் சூடுபடுத்தியப் பழுத்த பிளாட்டினத்தை யுடைய குவார்ட்சுக் குழாய் வழியாகச் செலுத்தினால் குளோரின் அல்லது புரோமின் தனியே வெளிவரும். இதைக் கார ஹைட்ரஜன்-பர்-ஆக்சைடுவின் (alkaline hydrogen peroxide) வழியேச் செலுத்தி உறிஞ்சி பருமனறிப் பகுப்பு (volumetric analysis) முறையால் நிர்ணயிக்கவேண்டும்.

சல்ஃபரை நிர்ணயித்தல் (Estimation of Sulphur)

காரியஸ் முறையே இதற்கும் பயன்படுகிறது. காரியஸ் குழாயில் — சேர்மம் (துல்லிய எடைத் தெரிந்த அளவு சுமார் 0·2) புகையும் அடர் நைட்ரிக் அமிலம்—இரண்டையும் சேர்த்து சுமார் நான்கு மணி நேரம் 200° — 250°Cல் சூடுபடுத்தி எடுத்து, அறை வெப்பத்துக்கு கொணர்ந்து அதிக அளவு பேரியம் குளோரைடு கரைசலுடன் சேர்த்துக் கொதிக்க வைத்துக் கிடைத்த பேரியம் சல்ஃபேட்டை ($BaSO_4$) வடிகட்டி

எடுத்து, நீரை அகற்றி நிறுத்துக் கிடைத்த எடையிலிருந்து சேர்மத்திலுள்ள சல்ஃபரை கணக்கிடவேண்டும்.

பாஸ்பரசை நிர்ணயித்தல் (Estimation of Phosphorus)

சல்ஃபரை நிர்ணயிக்கும் முறையையே இதற்கும் பயன் படுத்தப்படுகிறது. பேரியம் குளோரைடு கரைசலுக்குப் பதில் மெக்னீசியம் சல்பேட்டு கரைசலைப் பயன்படுத்தி, மெக்னீசியம் பைரோ பாஸ்பேட்டின் (Magnesium pyrophosphate) வீழ்படிவு கிடைக்கப்பெறுகிறது. இதன் எடையிலிருந்து பாஸ்பரஸ் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

ஆக்சிஜனை நிர்ணயித்தல் (Estimation of Oxygen)

மற்ற தனிமங்களின் சதவிகிதத்தை முதலில் கணக்கிட்டு நூறிலிருந்து அதைக் கழித்து பாக்கியை ஆக்சிஜனின் சதவிகிதம் என்று எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும்.

டர் மியூலன் (Ter Meulen) முறையில் ஹைட்ரஜனின் வாயு மண்டலத்தில், சேர்மத்தைக் காய்ச்சி, ஆவியாக்கி, ஆவியை பழுக்கக் காய்ச்சிய பிளாட்டினம் கலந்த கல்நாரின் மேல் செலுத்திப் பிறகு, நுண்ணிய நிக்கல் பொடி, தோரியம் ஆக்சைடு கலவையின் மேல் 350°C யில், செலுத்தினால் நீர் கிடைக்கும். இதை எடை தெரிந்த $CaCl_2$ குழாயில் உறிஞ்சி நீரின் எடை கிடைக்கப் பெறுகிறது. இதிலிருந்து ஆக்சிஜனைக் கணக்கிடலாம்.

1 — 4. *வாய்பாடு* (Formula)

வாய்பாடுவை விகித வாய்பாடு (empirical formula) மூலக் கூறு வாய்பாடு (molecular formula) என இருவகையாகப் பிரிக்கலாம்.

கரிமச் சேர்மங்களின் அளவறி பகுப்பிலிருந்து ஒவ்வொரு தனிமத்தின் சதவிகிதம் கணக்கிடப்படுவது எப்படி என்பதை (1—3)ல் ஆராய்ந்தோம். ஒவ்வொரு தனிமத்தின் சதவிகிதத்தையும் அதன் அணு எடை எண்ணால் வகுத்தால் தனிமங்களின் அணு விகிதம் கிடைக்கும். இதை முழு எண்களாக்கி எழுதுவது வழக்கம் சேர்மத்திலுள்ள தனிமத்தின் குறியீடுடன் (symbol) அதன் விகிதத்தின் முழு எண்ணையும் எழுதுவதுதான் விகித வாய்பாடு. உதாரணத்தை கீழே காண்க:

ஒரு கரிமச் சேர்மத்தில் கார்பனின் சதவிகிதம் 43·98, குளோரின் சதவிகிதம் 37·18, ஹைட்ரஜனின் சதவிகிதம் 2·09 என்றால் அதன் விகித வாய்பாடு என்ன?

முதலில் எல்லாவற்றையும் கூட்டினால் நூறு இருக்கிறதா வென்பதைப் பார்க்கவேண்டும், இல்லாவிடில் 100 லிருந்து யாவற்றையும் கூட்டிய தொகையை கழிக்க வேண்டும், கழித்து வருவது ஆக்சிஜனின் சதவிகிதம் ஆகும்.

$$C = 43{\cdot}98\%$$
$$Cl = 37{\cdot}18\%$$
$$H = 2{\cdot}09\%$$
$$\overline{83{\cdot}25}$$
$$O = 100 - 83{\cdot}25 = 16{\cdot}75\%$$

ஒவ்வொன்றையும் அணு எடை எண்ணால் வகுத்தால்

$$C = \frac{43{\cdot}98}{12} = 3{\cdot}66$$

$$Cl = \frac{37{\cdot}18}{35{\cdot}5} = 1{\cdot}05$$

$$H = \frac{2{\cdot}09}{1{\cdot}0} = 2{\cdot}09$$

$$O = \frac{6{\cdot}75}{16} - 1{\cdot}05$$

முழு எண்ணாக்கினால்

$$C : Cl : H : O = 7 : 2 : 4 : 2$$

இதை $C_7\,Cl_2\,H_4\,O_2$ என்று எழுதுவது வழக்கம். இதுவே சதவிகித வாய்பாடு வாகும்.

கணக்கு

அசெடிக் அமிலத்தின் சதவிகித வாய்பாடு CH_2O அதன் மூலக் கூறு எடை 60 என்றால் அதன் மூலக் கூறு வாய்பாடு என்ன ?

CH_2O வின் சதவிகித வாய்பாடுவின் எடை $12+2+16 = 30$

மூலக் கூறு எடை $= 60$

ஆகையால் மூலக் கூறு வாய்பாடு சதவிகித வாய்பாடு விலும் இரு பங்கு இருக்கும் $(CH_2O)_2 = C_2H_4O_2$.

குறிப்பு :—சேர்மத்தின் சதவிகித வாய்பாடு — எடையை கண்டுபிடிக்க வேண்டும். மூலக் கூறு எடை என்பது இவ் வாய்பாடு எடையின் முழு மடங்காகவே இருக்கும். எவ்வளவு மடங்கு இருக்கிறதென்பதை அறிந்தப் பிறகு அம்மடங்கு எண்ணுல் சதவிகித வாய்பாடுவை பெருக்கி வந்த வாய்பாடே மூலக்கூறு வாய்பாடுவாகும். இதை மேலேயுள்ள கணக்கில் காணலாம்.

1—5. *மூலக்கூறு எடைஎண்* (Molecur Weight)

(a) சேர்மத்தின் உலோகச் சார்புப் பொருளிலிருந்து derivative) கணக்கிடுவது, (b) விக்டர் மேயர் (Victor Mayer) முறை, (c) ஹாப்மன் (Hopmann) முறை, (d) டூமா (Dumas) முறை, (e) கொதி நிலை ஏற்றம் (Elevation of boiling point) முறை, (f) உறை நிலைத் தாழ்வு முறை (Freezing point depression method).

1—5 (a). *உலோகச் சார்புப் பொருள்* (Metallic Derivative) *முறை*

இம் முறையில் கரிமச் சேர்மம் அமிலமாகவாவது, காரமாக வாவது இருத்தல் வேண்டும்.

கரிம சேர்மம் அமிலமாக விருந்தால் சுமார் 0.3 கி. தூய அமிலத்தை நீரிலாவது, ஆல்கஹாலிலாவது கரைசலாக்கிக் கொண்டு கன அளவறி பகுப்பு முறையால் (Volumetric analysis) அதன் சமான எடைஎண்ணைக் கண்டு பிடிக்கவேண்டும். மற்ருெரு முறை சில்வர் உப்பு நீரில் கரையாதது. ஆகையால் அமிலத்துடன் நடுநிலையுள்ள (neutral) சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலை வினைபுரியச் செய்து சில்வர் உப்பை வடிகட்டி எடுத்து நீரை அகற்றி எடையைக் கண்டு பிடிக்க வேண்டும். சில்வர் உப்பை அதிவெப்ப நிலையில் காய்ச்சினுல் சில்வர் கிடைக்கும். இதன் எடையிலிருந்தும், சில்வர் உப்பின் எடையிலிருந்தும் கரிம அமிலத்தின் சமான எடைஎண்ணை (Equivalent weight)க் கணக்கிடலாம். சமான எடைஎண்ணைக் காரத்துவத்தால் (basicity) பெருக்கினுல் அமிலத்தின் மூலக் கூறு எடைஎண் கிடைக்கும். கீழுள்ள கணக்கிலிருந்துக் கணிப்பை (Calculation) அறியலாம்.

கணக்கு

ஒரு காரத்துவமுள்ள அமிலத்தின் 0.2532 கி. சில்வர் உப்பு 0·1385 கி. சில்வரை கொடுக்கிறது. அமிலத்தின் மூலக் கூறு எடைஎண் என்ன ?

0.2532 கி. சில்வர் உப்பு 0.1385 கி. சில்வரை கொடுந் தது.

சில்வரின் அணு எடைஎண் = 108

சில்வர் உப்பின் மூலக்கூறு எடைஎண் $= \frac{0.2532}{0.1385} \times 108$

$= 197.4$

அமிலத்தின் சமான எடைஎண் $= 197.4 - 108 - 1 = 90.4$

சமான எடைஎண் × காரத்துவம் = மூலக்கூறு எடைஎண்.

$90.4 \times 1 = 90.4$

கரிமச் சேர்மம் மென்காரமாகவிருந்தால், அது பிளாடினக் குளோரைடுவின் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலுடன் விணைபுரிந்துக் குளோரோ பிளாடினேட்டு (Chloroplatinate) உப்புவைத் தருகிறது. உப்புவின் வாய்பாடு $B_2H_2PtCl_6$ என்றிருந் தால் B என்ற காரம் அமிலத்துவம் ஒன்று என்ற மதிப்பை யுடையதாகும். காரம் ஈரமிலத்துவமுடையதாக இருந்தால் குளோரோ பிளாட்டினேட்டுவின் வாய்ப்பாடு BH_2PtCl_6 ஆகும். காரத்தை ஹைட்ரோக் குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கொண்டு பிளாட்டினிக் குளோரைடுவுடன் ($PtCl_4$) விணை புரியச் செய்தால் மஞ்சளான படிகத் தன்மையுடைய குளோரோ பிளாட்டினேட்டு வீழ்படிவாகிறது. இதைக் கழுவி, நீரை அகற்றி எடை அறிதல்வேண்டும். பிறகு நன்ருக எடைத் தெரிந்த மூசையில் காய்ச்சினுல் பிளாட்டினம் உலோகம் கிடைக்கும். குளிர விட்டு எடையை நிறுத்து அறிந்துகொள்ள வேண்டும். கீழுள்ள கணக்கைப் பார்க்கவும்.

கரிமக் காரம் சற்று வீரியமுள்ளதாக விருந்தால் கனஅள வறி பகுப்பு முறையால் தரம் பார்ப்பதன் (titration) மூலம் அதன் சமான எடைஎண்ணை முதலில் கணக்கிடவேண்டும். சமான எடை எண்ணை அமிலத்துவத்தால் பெருக்கினுல் காரத்தின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடலாம்.

கணக்கு

ஒரு அமிலத்துவமுள்ள காரத்தின் 0.712 கி. குளோரோ பிளாட்டினேட்டை மூசாவில் காய்ச்சிக் கிடைத்த பிளாட்டி

னத்தின் எடை 0.192 கி. என்றுல் காரத்தின் மூலக்கூறு எடை எண் என்ன ?

பிளாட்டினத்தின் அணு எடைஎண் = 195

0.712 கி. குளோரோப் பிளாட்டினேட்டு 0.192 கி. பிளாட்டினம் கொடுத்தது

1 அணு எடைஎண் (195 கி.) Pt கொடுக்கத் தேவை

யான குளோரோப் பிளாட்டினேட்டு $= \frac{0.712}{0.192} \times 195$
$= 728$

காரத்தின் அமிலத்துவம்

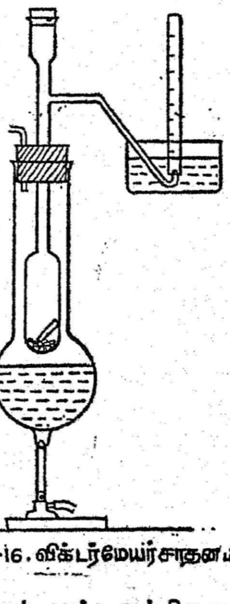
ஒன்றுதலால் அதன் வாய்யாடு $= B_2H_2PtCl_6$

B_2 வின் எடை $= 728 - H_2PtCl_6 = 728 - 410 = 318.$

Bயின் எடை $= \frac{318}{2} = 156.5$

1—5 (b). *விக்டர் மேயர் முறை*

படம் (1-16)ல் நடுவிலிருப்பது விக்டர் மேயர்க் குழாய். விக்டர் மேயர்க் குழாய் தக்கையின் உதவியால் கார்பன் மேலுறை (jacket) குழாயினுள் வைக்கப் பட்டிருக்றது. மேலுறை குழாயிலுள்ள திரவத்தின் கொதி நிலே, மூலக் கூறெ டைக்காக எடுத்துக் கொண்டுள்ளப் பொருளின் கொதிநிலேயைவிட சுமார் 30°C அதிகம் முதலில் மேலுறையிலுள்ள திரவம் சூடுபடுத்தப் படுகிறது. விக்டர் மேயர்க் குழாயில் உள்ள காற்று விரி வடைந்து விடு குழாய் வழியாக வெளி யேறும். வெளியேறுதல் நின்றவுடன் நீர் நிரப்பிய அளவுக் குழாயை விடுகுழா யின் நுனியின் மேல் நீரினுள் வைக்க வேண்டும். கண்ணுடி அடைப்பானு டன் கூடிய கண்ணுடி சீசாவில் கரிமப் பொருளே சிறிதளவு சரியாக நிறுத்து எடுத்து அவசரமாகச் சீசாவை குழாயி னுள் போட்டு, தக்கையால் விக்டர் மேயர் குழாயை மூடிவிட வேண்டும். சீசா விழும் பொழுது உடையாமலிருக்க சிறிதளவு கல்நார் பஞ்சு அடியில் வைக்கப் பட்டிருக்கிறது.



1-16. விக்டர்மேயர்சாதனம்

சீசாவின் அடைப்பான் திறந்துச் சேர்மம் ஆவியாகமாறி, ஆவியின் கன அளவேயுள்ள காற்றை இடப் பெயர்ச்சிச் செய்கிறது. இக் காற்று அளவுக் குழாயினுள் சேகரிக்கப் படுகிறது. காற்று வருவது நின்றவுடன் அளவுக் குழாய் விரலால் மூடி எடுக்கப் பட்டு, அகன்ற பாத்திரத்திலுள்ள நீரில் வைத்து, உள் மட்டமும் வெளி மட்டமும் சரியாகவிருக்கும் பொழுது காற்றின் அளவு குறிக்கப்படுகிறது. நீரின் வெப்ப நிலை, வாயுமண்டல அழுத்தம், அந்த வெப்ப நிலையில் நீராவியின் அழுத்தம் முதலியவை குறிக்கப்படுகிறது. கீழுள்ள கணக்கிலிருந்துக் கணிப்பை அறியலாம்.

கணக்கு

0.2520 கி. கரிமச் சேர்மம் விக்டர் மேயர் சாதனத்தில் 74.1 க.செ.மீ காற்றை 20°C 740 மி.மீ. அழுத்தத்தில் வெளியிடுகிறது. 20°C நீராவியின் அழுத்தம் 18 மி.மீ. கரிமச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடைஎண் என்ன ?

$$\text{தி.வெ.அ. வில் கன அளவு} = \frac{74.1 \times (740-18) \times 273}{293 \times 760}$$

$$= 65.6 \text{ க.செ.மீ.}$$

இதன் எடை $= 0.2520$ கி.

தி.வெ.அ.வில் 22,400 க.செ.மீ.ன் எடை மூலக்கூறு எடைஎண்ணாகும்

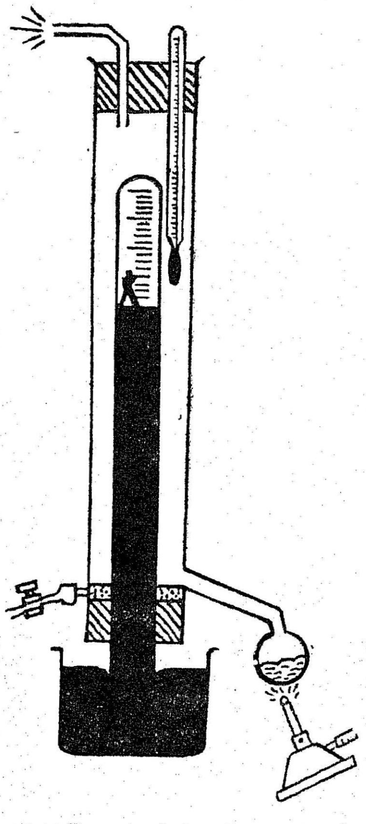
$$\therefore \text{ மூலக் கூறு எடை எண்} = \frac{22400}{65.6} \times 02520$$

$$= 85.4$$

1- 5 (c). *ஹா:ப்மன் முறை*

படம் (1-17)ல் காட்டியிருப்பது ஒரு பாரமானிக் குழாய். அது மேலிருந்து கீழ் குறியிடப்பட்டுள்ளது. (Graduated) பாரமானிக் குழாயைச் சுற்றிலும் மேலுறைக் குழாய் ஒன்று இருப்பதை படத்தில் காணலாம். மூலக் கூறெடைஎண் வேண்டிய கரிம திரவத்தின் கொதிநிலையைவிட 20°C அதிகக் கொதி நிலையுள்ள மற்றொரு திரவத்தின் ஆவியை வெளிக் குழாய் வழியே செலுத்துதல் வேண்டும். கொதிநிலையில் சிதையும் திரவங்களின் மூலக்கூறெடை எண்ணை கண்டுபிடிக்க இம்முறை உதவுகிறது. கண்ணாடி அடைப்பானுள்ள சிறுகண்ணாடி சீசாவில் திரவப் பொருளை நிறுத்து எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும்

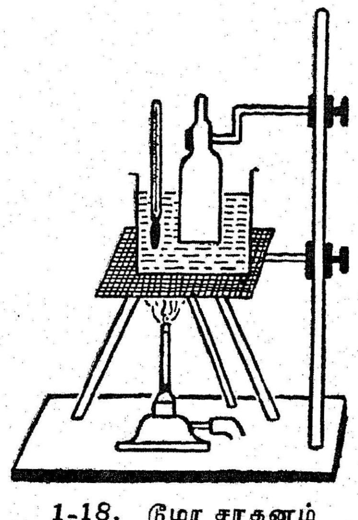
பாரமானிக் குழாயின் வாயின்வழியே அதை மேலே செலுத்தினுல், வெற்றிடத்தை அடைந்தவுடன் சீசாவின் அடைப்பான் தானே திறந்து ஆவியாகமாறும். பாரமானிக் குழாயிலுள்ள இரசமட்டம் கீழே இறங்கி நிலையான மட்டத்தை அடைந்தவுடன் அம்மட்டம் குறிக்கப்படுகிறது. இதிலிருந்து ஆவியின் அழுத்தமும், அதன் கன அளவும் தெரிகிறது. மேலுறைக் குழாயின் வெப்ப நிலையையும் குறிக்கவேண்டும். இதிலிருந்து கணக்கிட்டு கிராம் மூலக்கூறெடை எண்ணைப் பெறலாம்.



1-17. ஹாஃப்மன் சாதனம்

1 — 5 (*d*). டூமாமுறை

கரிம திட திரவ பொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண் இதனுல் கண்டுபிடிக்கலாம்.



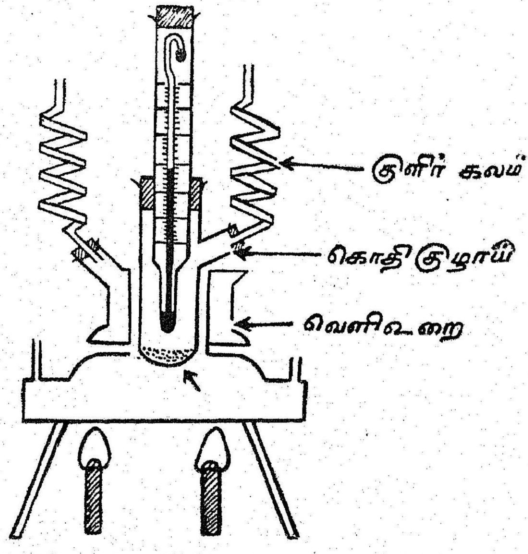
1-18. டூமா சாதனம்

சுமார் 150 க. செ. மீ. அளவுள்ள கண்ணுடி குமிழியின் கழுத்தை ஊதுகுழல் உஷ்ணத்தால் படம் (1-18)ல் காட்டியுள்ளதுபோல் நுண்ணிய துளையுள்ளதாக இழுத்துக் கொள்ள வேண்டும். காற்றுடன் இதை நிறுக்க வேண்டும். சிறிது கரிமப் பொருளை உள் வைத்து வெப்பக் கலனில் (heating bath) அமுக்கி அப்பொருளை ஆவியாக மாற்ற வேண்டும். உஷ்ணத்

தொட்டியின் திரவத்தின் கொதிநிலை எடுத்துக்கொண்ட கரிம பொருளின் கொதிநிலைக்குச் சுமார் 30°C அதிகமாக இருக்க வேண்டும். ஆவியாகிய பிறகு 5 நிமிடம் உஷ்ணத்தொட்டியிலேயே குமிழியை வைத்திருக்க வேண்டும். உஷ்ணத் தொட்டியின் வெப்பநிலை மாருமல் இருந்திட வேண்டும். குமிழியின் நுனியை சுடரினுல் உருக்கி மூடி, பிறகு தொட்டியிலிருந்து எடுத்து, வெளியில் துடைத்து அறை வெப்ப நிலைக்குக் கொண்டு வந்து மறுபடியும் நிறுக்கவேண்டும். உஷ்ணத் தொட்டியின் வெப்பநிலையையும் வாயு மண்டல அழுத்தத்தையும் குறிக்க வேண்டும். குமிழியின் கன அளவை கண்டுபிடிக்க, நுனியை நீரினுள் வைத்து நுனியை மாத்திரம் உடைக்க வேண்டும். நீர் உள்ளே புகுந்து இடைவெளியில்லாமல் நிரப்பியவுடன், அதை, உடைந்தக் கண்ணுடி நுனியுடன் எடைபோட வேண்டும். தி. வெ. அ. வில் 22. 4 லி. ஆவியின் எடை மூலக்கூறெடையைக் கொடுக்கும்.

1-5 (*e*) *கொதிநிலை ஏற்றம் பெக்மன் முறை*

படம் (1–19) ல் காட்டியுள்ள கொதிநிலைக் குழாயினடியில் பிளாட்டினம் கம்பி பொருத்தியிருப்பது மிகை வெப்பத்தை



1-19. கொதிநிலை ஏற்ற சாதனம் (பெகளே)

(super heating) தடுப்பதற்காகவாகும். கொதிநிலைக் குழாயைச் சுற்றி கண்ணுடியால் செய்த மேலுறைக் குழாயிருக்கிறது.

கொதிநிலைக் குழாயை மின்னேட்ட முறையாலும் சூடு செய்ய லாம். புன்சன் உலையாலும் சூடு செய்யலாம். சுமார் 20 கி. தெரிந்த எடையுள்ள கரிமக் கரைப்பான் (அசெடோன், பென் சீன், ஈதர், ஈதைல் ஆல்கஹால், அசெடிக் அமிலம்) ஒன்றை கொதிநிலைக் குழாயில் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். சூடு செய்தால் வெப்பநிலை அதிகரித்து பெக்மன் வெப்பமானியின் வெப்பநிலை நிலையான மதிப்புக்கு வருகிறது. இதுகரைப்பானின் கொதிநிலையாகும். இவ்வெப்பமானியில் $\frac{1}{100}$ டிக்ரிவரை நேரி டையாக அளக்கலாம். இவ்வெப்பமானியால் இரு வெப்ப நிலைகளுக்குள்ள வித்தியாசத்தைத் தான் தெரிந்துக் கொள்ள முடியும். 0.2—0.5 கி. கரிமச்சேர்மத்தைத் துல்லியமாக நிறுத்து கொதிநிலை கண்டுபிடித்தக் கரைப்பானுள் போடவேண்டும். உண்டான கரைசலை சூடு படுத்திக் கொதிநிலைக்குக் கொண்டு வந்து, வெப்பநிலையானது நிலைத்தன்மைக்கு வந்தபிறகு குறித் துக் கொள்ளவேண்டும். கரைப்பானின் கொதிநிலையைவிட இதன் கொதிநிலை மதிப்பு அதிகம். இவ்விரண்டுக்கு முள்ள வித்தியாசம் கொதிநிலை ஏற்றம் என அழைக்கப்படுகிறது.

$$M = \frac{1000\ Kw}{\Delta\, T\, W}$$

M - சேர்மத்தின் மூலக்கூறு கிராம் எடை

K - மோலார் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி (molar boiling point elevation constant)

w = கரிமசேர்மத்தின் எடை

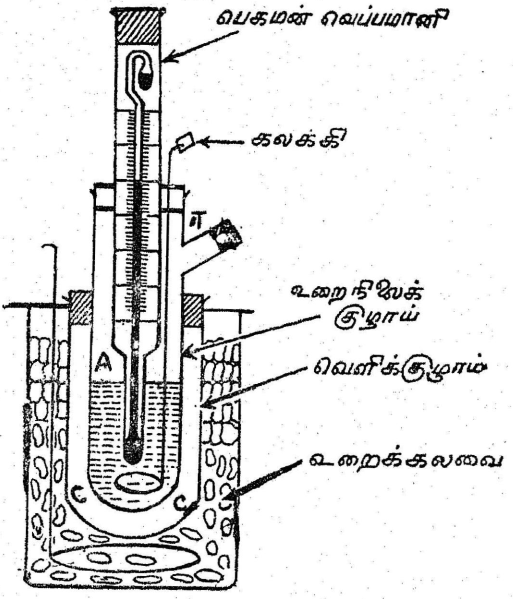
ΔT = கொதிநிலை ஏற்றம்

W = கரைப்பானின் எடை

1—5 (*F*) - உறைநிலைத் தாழ்வு முறை

இதில் முக்கிய முறை பெக்மன் முறையாகும் (A) என்பது உறைநிலை தாழ்வு குழாயாகும். இது மற்ரெரு பெரிய குழாய் C யினுள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. A யிலுள்ள T என்ற பக்கக் குழாய் வழியாக கரைபொருளை உள்ளே போடலாம். தக்கை யால் A மூடப்பட்டுள்ளது. அத்தக்கையின் வழியாக பெக்மன் வெப்பமானியும், கலக்கியும் (stirrer) செருகப்பட்டுள்ளன. C - என்ற பெருங்குழாய் உறைநிலைக்கலவையுள்ள (freezing mixture) கண்ணாடிப் பாத்திரத்தின் நடுவில் படத்தில்காட்டிய படி வைக்கப்பட்டுள்ளது. உறைநிலைக் கலவையின் வெப்ப நிலை யானது கரைசலுடைய வெப்பநிலைக்கு 4—5°C கீழ் இருத்தல்

வேண்டும். கரைப்பானை மெதுவான கலக்கியால் கலக்கிக் கொண்டேயிருந்தால், வெப்பநிலை குறைந்துகொண்டே வரும்.



1-20. உறைநிலை தாழ்வு சாதனம்

மிகைக் குளிரினல் (super cooling) சற்று குறைந்து பிறகு ஏறி மாருமல் ஒரே இடத்தில் நிற்கும். இதுவேக் கரைப்பானின் உறை வெப்ப நிலையாகும். மூலக்கூறு எடை எண் கண்டு பிடிக்க வேண்டிய கரிமச்சேர்மத்தின் 0. 2—0. 3 கி. எடுத்து சரியாக நிறுத்து பிறகு T - யின் வழியாக உள்ளே போடவேண்டும். நன்ருக கலக்கவேண்டும். உண்டான கரைசலின் உறை நிலையை மேற்கண்டவாறே கண்டுபிடிக்க வேண்டும். உறை நிலைத்தாழ்வு முறையில் கரிமப்பொருள் சிதைவதில்லை. ஆகையால் இம்முறை பெரிதும் கையாளப்படுகிறது. கரைசலின் உறைநிலை கரைப்பானின் உறைநிலையைவிட தாழ்வு.

$$M = \frac{1000\ Kw}{\Delta\ T\ W}$$

M — சேர்மத்தின் மூலக்கூறெடை

K — மோலார் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி

w — கரிமப் பொருளின் எடை

ΔT - உறைநிலத்தாழ்வு

W — கரைப்பானின் எடை.

கணக்கு 25.

காம்.:.பர் என்ற கரிமசேர்மத்தின் 0. 4235 கி. 25 கி. அசெடோனில் கரைந்திருந்தபொழுது அதன் கொதிநிலை 56·49°C என்றால் காம்ஃபரின் மூலக்கூறெடைஎண் என்ன? (அசெடோனின் கொதிநிலை 56. 30° C. அதன் மோலார் கொதி நிலை ஏற்றம் 1. 672°C)

$$M = \frac{1000\ Kw}{\Delta TW}$$

$$\Delta T = 56 \cdot 49 - 56 \cdot 30 = 0 \cdot 19$$

$$w = 0 \cdot 4235$$

$$W = 20$$

$$K = 1.672$$

$$M = \frac{1000 \times 1.672 \times 04235}{0.19 \times 25} = 149.7$$

வினாக்கள்

1. கரிமச் சேர்மங்களைத் தூய்மையாக்கும் முறைகளை எழுதுக.
2. கரிமச்சேர்மத் தூய்மையின் ஆதாரங்கள் யாவை?
3. கரிமச்சேர்மத்தில் உள்ள ஹாலஜன்களை நிர்ணயிக்கும் கேரியஸ் முறையை விளக்குக.
4. கரிமச்சேர்மத்தில் நைட்ரஜனின் சதவிகிதத்தைக் கணக்கிடுவது எப்படி?
5. கரிமச்சேர்மத்தில் நைட்ரஜன், குளோரின், சல்ஃபர் முதலியன இருப்பதைப் பண்பறி முறையால் எப்படி கண்டுபிடிக்கலாம்?
6. ஓர் அமிலத்துவமுடைய கரிமகாரம் நைட்ரஜன். கார்பன் முதலிய தனிமங்களைத் தன்னிடத்தே உடையது. 0. 2141 கி. சேர்மம் 0. 6160 கி. CO_2ம் 0. 1621 கி. நீரையும் எரிதல் சோதனையில் கொடுக்கிறது. 0. 3120 கி. பிளாடினிக் குளோரைடைச் சூடுபடுத்தி காய்ச்சியதால் 0. 097 கி. pt. கிடைத்தது. அதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு என்ன?

2. அல்க்கேன்கள்

(Alkanes)

2—1. அல்க்கேன்களை பாரஃபின்கள் (Paraffins) என்றும் கூறுவதுண்டு. இயற்கை வாயுவும், பெட்ரோலியமும் அல்க் கேன் வகையைச் சேர்ந்த பல ஹைட்ரோகார்பன்களைக் கலவையாகக் கொண்டிருக்கின்றன. பாரஃபின் வகைப்பாட்டில் முக்கியமானவை மீதேன், ஈதேன், புரொப்பேன், பியூட்டேன், பென்ட்டேன் முதலியனவாகும்.

2—1 (a). *மீதேன்* (Methane)

சதுப்பு நிலங்களிலிருந்து இவ்வாயு வெளிப்படுவதால், இதற்கு சதுப்பு நில வாயு (marsh-gas) என்று பெயர். இத்துடன் பாஸ்ஃப்பைன் (phosphine—PH_3) வாயுவும் கலந்து வருவதால் காற்றுடன் சேர்ந்ததும் எரிகிறது. நிலக்கரி வாயுவில் (coal gas) சுமார் 40 சதவிகிதமும், சிறு குடல் வாயுவில் சுமார் 50 சத விகிதமும், மீதேன் இருப்பதாகத் தெரிகிறது. சாணம், தழை முதலியவை அழுகிச் சிதைவதால் உருவாகும் வாயுவில் சுமார் 70 சதவிகிதம் வரை மீதேன் இருக்கிறது.

தயாரிப்பு முறைகள்

(i) உருக்கிய சோடியம் அசெடேட்டுடன், மூன்று மடங்கு எடையுள்ள சோடாலைம் (soda-lime) சேர்த்து எளிதில் இளகாத கண்ணாடிக் (hard glass) குழாயிலாவது காப்பர் பாத்திரத்திலாவது சூடு படுத்தினால் மீதேன் வெளிவருகிறது. இதை நீர் கீழ்முகப் பெயர்ச்சி முறையால் சேகரிக்கலாம். இத்துடன் எதிலீன் போன்ற மாசுகள் உள.

$$CH_3COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3$$

சோடியம் அசெடேட்டு **மீதேன்**

(ii) மெத்தில் அயோடைடுவை, சின்க்-காப்பர் இணையுடன் (zinc-copper couple), நீர் அல்லது ஆல்கஹாலைச் சேர்த்து வினை புரியச் செய்தால் மீதேன் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$CH_3I + 2H = CH_4 + HI$$

மீதைல் அயோடைடு

(iii) சாதாரண வெப்ப நிலையில் அலுமினியம் கார்பைடுவை நீர் சிதைப்பதால் மீதேன் கிடைக்கிறது

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4\,Al(OH)_3 + 3CH_4$$

அலுமினியம் கார்பைடு மீதேன்

நீருக்கு பதிலாக நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் பயன் படுத்தினால் தடையில்லாமல் மீதேன் வெளிவரும்

(iv) *சபடியர் முறை* (Sabatier's method)

கார்பன் மானாக்சைடு அல்லது கார்பன் டை ஆக்சைடு வையும் ஹைட்ரஜன் வாயுவையும் நன்ருக பொடி செய்த, ஆக்சிஜன் இறக்கம் (reduced) செய்யப்பட்ட, நிக்கல் வழியாக 250—300°C-ல் செலுத்தினால் மீதேன் கிடைக்கிறது.

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + 60\text{ k cal.}$$

(v) 1200°Cல் கார்பனை பீங்கான் குழாயில் வைத்து நன் ருகச் சூடு படுத்தி, பிறகு ஹைட்ரஜன் வாயுவை அதன்மேல் செலுத்தினால், சிறிய அளவில் மீதேன் கிடைக்கிறது.

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 17.8\text{k cal.}$$

பண்புகள் (Properties)

மீதேன் மணமற்ற, நிறமற்ற, விஷமற்ற வாயு. நீர்மக் காற் றினால் (liquid air) குளிர வைத்தால் —164°C கொதிநிலையுள்ள நிறமற்ற நீர்மமாக மாறுகிறது. மேலும் குளிர வைத்தால் — 186°C உருகு நிலையுள்ள நிறமற்ற திடப் பொருளைக் கொடுக் கிறது. மீதேன் நிலையுள்ளது. காற்றுடன் வெடிக்கும் தன்மை யுள்ள கலவையைத் தருகிறது. காற்றில் எரியும் பொழுது பிர காசமற்ற சுடரைக் கொடுக்கிறது.

காரங்கள், அமிலங்கள், உலோகங்கள், ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள் (oxidising agents), ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகள் (reducing agents) முதலியவை சாதாரண நிலையில் மீதேனுடன் வினை புரிவதில்லை. ஃபுளோரின் (fluorine) மீதேனுடன் கிளர்வுடன் வினை புரிந்து கார்பனையும் ஹைட்ரோஃபுளோரிக் அமிலத்தையும் (hydro fluoric acid) கொடுக்கிறது. இருட்டில் குளோரின் மீதேனுடன் வினைபுரிவதில்லை. நேர் சூரிய வெளிச்சத்தில் மீதேனும் குளோரினும் வெடிச் சத்தத்துடன் சேர்ந்து கார்பனையும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவையும் தருகின்றன. ($CH_4 + 2Cl_2 = C + 4HCl$). விரவிய வெளிச்சத்தில் (diffused light) மீதேனின் ஒவ்வொரு ஹைட்ரஜனும் குளோரின் அணுவால் பதிலீடு (substitute) செய்யப்படுகிறது.

$$
\begin{array}{ccccccccc}
CH_4 + Cl_2 & \longrightarrow & CH_3Cl & \xrightarrow{Cl_2} & CH_2Cl_2 & \xrightarrow{Cl_2} & CHCl_3 & \xrightarrow{Cl_2} & CCl_4 \\
 & & + & & + & & + & & + \\
 & & HCl & & HCl & & HCl & & HCl
\end{array}
$$

மீதேன் ஓசோனுடன் (ozone) வினைபுரிந்து ஃபார்மால்டிஹைடைத் (formaldehyde) தருகிறது. மீதேனும் நீராவியும் சேர்ந்த கலவையை நிக்கல் வினை வேக மாற்றியின் (nickel catalyst) மேல் 800°C-க்குச் செலுத்தி கார்பன் மானாக்சைடுவையும், ஹைட்ரஜனையும் பெறலாம். ஹைட்ரஜனை அதிக அளவில் பெற இது ஒரு முறையாகும். மீதேனை பகுதி (partial) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து மெத்தில் ஆல்கஹாலையும் ஃபார்மால்டிஹைடுவையும் (formaldehyde) பெறலாம். இயற்கை வாயுவிலுள்ள (natural gas) மீதேனை கட்டுப்படுத்தி எரித்துக் கார்பன் கருப்பு (carbon black) என்ற பொருளை அமெரிக்காவில் தயாரிக்கிறார்கள்.

2 — 1 (b) ஈதேன் (Ethane)

இதுவும் இயற்கை வாயுவிலும் நிலக்கரி வாயுவிலும் கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு முறைகள்

(i) சோடியம் புரோப்பியானேட்டுடன் (sodium propionate) சோடாலைம் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால், ஈதேன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3\,CH_2\,COONa + NaOH = Na_2CO_3 + C_2H_6$$

சோடியம் புரோப்பியனேட்டு ஈதேன்

(ii) எத்தில் அயோடைடுவை, சின்க்-காப்பர் இணை, ஈதைல் ஆல்கஹால் கலவையால், ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்தால் ஈதேன் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$C_2H_5I + 2H = C_2H_6 + HI$$

எத்தில் அயோடைடு ஈதேன்

(iii) *வுர்ட்சு* (Wurtz) *வினை*

மெத்தில் அயோடைடு அல்லது மெத்தில் புரோமைடு நீரற்ற ஈதர் (ether) கரைசலில் துல்லிய சோடியத்துடன் (sodium) வினைபுரிந்து ஈதேனை தருகிறது.

$$2CH_3I + 2\ Na = NaI + C_2H_6$$

மெத்தில் அயோடைடு ஈதேன்

(iv) *கோல்பு தொகுப்பு* (Kolbe's synthesis)

அடர்வுள்ள கார அசெடேட்டின் (alkali acetate) நீர்க் கரைசலை மின்னாற் பகுத்தால் (electrolyse) நேர்மின்முனையில் (anode) கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும் ஈதேனையும் பெறலாம்

$$2CH_3\ COO\ Na + 2H_2O = C_2H_6 + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$$

சோடியம் அசெடேட்டு ஈதேன்

நேர் மின் முனை ($C_2H_6 + 2CO_2$) எதிர் மின் முனை ($2NaOH + H_2$)

(v) எதிலின் (Ethylene), ஹைட்ரஜன், கலவையை நுண்ணிய நிக்கல் வினை வேக மாற்றியின் (catalyst) மேல் மிகை வெப்ப நிலையில் செலுத்தினால் ஈதேன் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

எதிலீன் ஈதேன்

பண்புகள்

மீதேனைப் போன்று ஈதேனும் மனமற்ற, நிறமற்ற, ருசியற்ற வாயு. ஆல்கஹாலில் கரையும், நீரில் கரையாது 46 வா.ம. அழுத்தத்தில் 4°C ல் இவ்வாயு நீர்மமாகிறது. இதன் கொதி நிலை — 89°C. மீதேனைப் போன்று அமிலங்கள், காரங்கள், ஆக்சிஜன் ஏற்றி, ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகளுடன் சாதாரண நிலை

யில் வினை புரிவதில்லை. குளோரினுடன் மீதேனைப் போன்று பதிலீடு வினைபொருள்களை கொடுக்கிறது.

எத்தில் குளோரைடு — டைகுளோரோ ஈதேன் — டிரைகுளோரோ ஈதேன்

$$C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl \xrightarrow{Cl_2} C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_3Cl_3$$

$$C_2H_3Cl_3 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_2Cl_4$$

$$C_2Cl_6 \xleftarrow{Cl_2} C_2HCl_5 \xleftarrow{Cl_2} C_2H_2Cl_4$$

ஹெக்சா குளோரோ ஈதேன் — பென்டா குளோரோ ஈதேன் — டெட்ராகுளோரே ஈதேன்

2 - 1 (*c*) புரோப்பேன் (propane)

இதன் வாய்பாடு C_3H_8 அல்லது $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ இது இயற்கை வாயுவில் கிடைக்கிறது. இதை பொது தயாரிப்பு முறைகளால் தயாரிக்கலாம். இது மீதேனையும் ஈதேனையும் பண்புகளில் ஒத்தது. அவை இரண்டையும் விடச் சற்று அதிக கிளர்வுள்ளது (active). இதன் கொதிநிலை —44.5°C.

2 - 1 (*d*) பியூட்டேன் (Butane)

இரண்டு அமைப்புள்ள சேர்மங்கள் உள. ஒன்று நார்மல் பியூட்டேன் (normal butane) மற்றொன்று ஐசோபியூட்டேன் (iso butane)

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

நார்மல் பியூட்டேன்

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH} \cdot CH_3$$

ஐசோபியூட்டேன்.

நார்மல் பியூட்டேன் என்பது நேர் சங்கிலித் தொடராலான (straight chain) சேர்மம். ஐசோபியூட்டேன் என்பது கிளை சங்கிலித் தொடர் (branch chain) சேர்மமாகும். நார்மல் பியூட்டேனை வூர்ட்சு (Wurts) வினையால் பெறலாம்.

$$2\,CH_3\,CH_2I + 2\,Na \xrightarrow{\text{நீரற்ற}} CH_3\,CH_2\,CH_2 \cdot CH_3 + 2NAI$$

ஈதைல் அயோடைடு — ஈதர் — நார்மல்பியூட்டேன்

ஐசோபியூட்டேனை மூவிணை (tertiary) பியூட்டைல் அயோடைடுவை சின்க் — காப்பர் இணை — ஆல்கஹால் கலவையால் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்து கிடைக்கப் பெறலாம்.

$$(CH_3)_3\,CI + 2\,H \longrightarrow (CH_3)_3\,CH + HI$$

மூவிணைபியூட்டைல் அயோடைடு ஐசோபியூட்டேன்

நார்மல் பியூட்டேனின் கொதிநிலை—0.5°C. ஐசோபியூட்டேனின் கொதி நிலை—10.2°C. நீர்மமாக்கப்பட்ட புரோப்பேன் பியூட்டேன் கலவை சமையலுக்கான எரிபொருளாக (cooking fuel) பயன்படுகிறது. அலுமினியம் குளோரைடு—ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ($AlCl_3+HCl$) கலவையயின் உதவியால் நார்மல் பியூட்டேன் ஐசோபியூட்டேனாக மீள்வினை (reversible reaction) யில் மாறுகிறது.

2 - 1 (e). *பென்ட்டேன்கள்* (Pentanes)

பெட்ரோலியம், இயற்கைவாயு முதலியவைகளில் இந்த ஹைட்ரோ கார்பன் கிடைக்கிறது. பென்ட்டேன்களையும், ஹெக்சேன்களையும் கொண்ட கலவையே பெட்ரோலியம் ஈதர் (petroleum ether) ஆகும். மூன்றுவகை பைன்ட்டேன்கள் அமைப்பு மாற்றத்தால் கிடைக்கின்றன. அவையாவன:

$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2CH_2{\cdot}CH_3$
நார்மல் பென்டேன்
(n - pentane)
கொதிநிலை 36°C

$CH{\cdot}_3CH\,CH_2{\cdot}CH_3$ (with CH_3 below)
ஐசோ பென்ட்டேன்
(isopentane)
கொதிநிலை 28°C

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
நியோ பென்ட்டேன்
(neopentane)
கொதிநிலை 9.4°C

ஒற்றை குளோரோ பென்ட்டேன் (monochloro pentane) வியாபாரத்துறையில் கரைப்பானாக பெரிதும் பயன்படுகிறது. குறைந்த வெப்ப நிலையை அளக்க குறைவெப்பமானியில் (low temperature thermometer) நார்மல் பென்ட்டேன் பயன் படுத்தப் படுகிறது.

சுமார் 2000 ஹைட்ரோ கார்பன்கள் ஆல்கேன் குடும்பத்தைச் சேர்ந்தவை. பென்ட்டேனுக்கு அடுத்தது ஹெக்கேசன்கள் (hexanes) ஆகும். இதன் வாய்பாடு C_6H_{14} அடுத்தது ஹெப்ட்டேன்கள் (heptanes) பிறகு ஆக்ட்டேன்கள் (octanes) முதலியனவாகும்.

2-2 அல்க்கேன்களுக்கான பொது தயாரிப்பு முறைகள் (General methods for preparing alkanes)

(i) அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை, Zn-Cu இணையால், அல்லது Hg-Al இணையால் அல்லது Zn தனிமமும் நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையால், ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்தால் பாரஃபின் அல்லது அல்கேன் கிடைக்கும்.

$$RI + 2H = RH + HI$$

R — அல்க்கைல் உறுப்பு (radical) $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ முதலியன.

(ii) கொழுப்பு அமிலத்தில் (fatty acid) சோடியம் உப்பை, சோடா லைம் உடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினுல் கொழுப்பு அமிலத்தில் கார்பன் அணுக்களின் எண்ணுக்கு ஒன்று குறைவான அல்க்கேன் கிடைக்கிறது. இதை கார்பாக்சில் தொகுதி நீக்க வினை என்று கூறுவதுண்டு.

$$R\,COONa + NaOH = Na_2CO_3 + R\cdot H$$

(iii) கோல்பு தொகுப்பு (Kolbe Synthesis) முறையில் கொழுப்பு அமிலத்தின் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உப்புவின் அடர்வுள்ள நீர்க்கரைசலை மின்னுல் பகுத்தால் (electrolyse) அமிலத்திலிருப்பதைவிட அதிக கார்பன் அணுக்களுள்ள அல்க்கேன் கிடைக்கிறது.

$$2R\cdot COONa + 2H_2O = R - R + 2CO_2 + 2NaOH + H_2.$$

(iv) ஆல்கஹால் (alcohol) அல்லது கொழுப்பு அமிலத்தை ஹைட்ரஜன் அயோடைடு, சிகப்பு பாஸ்பரஸ் (red phosphorus) கலவையால் ஒடுக்கினுல் (reduce) அல்க்கேன்கள் கிடைக்கும்.

$$R\cdot OH + 2HI = RH + H_2O + I_2$$

$$RCOOH + 6\,HI = RCH_3 + 2H_2O + 3I_2$$

(v) வுர்ட்சு வினையில் (Wurtz reaction) அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து அல்க்கேன்களை கொடுக்கின்றன. ஓரிணை ஹாலைடுகள் (primary halides) அதிக அளவு வினைபொருளை கொடுக்கிறது. மூவிணை (tertiary) ஹாலைடுகள்

ஆலிஃபின்களை (olefines) கொடுக்கின்றன. வுர்ட்சு வினை அதிக மாக அல்க்கேன்களை தயாரிக்க பயன்படுவதில்லை. ஏனெனில்

$$2RI + 2\,Na = R - R + 2\,NaI$$

பாதுகாப்பு அல்க்கேன்கள் விளைகின்றன.

(vi) அடைபடாத (unsaturated) ஹைட்ரோகார்பன்களை நுண்ணிய நிக்கல்பொடி உலோக வினைவேகமாற்றியின் உதவி யால் ஹைட்ரஜனுடன் சேரச்செய்து பாரஃபின்களை பெறலாம்.

$$CH_2 = CH_2 + H_2 = C_2H_6$$

எதிலின் ஈதேன்

(vii) R - Mg - X (R—அல்க்கைல் தொகுதி ; X = Cl, Br அல்லது I) என்ற சேர்மத்தின் பெயர் கிரிக்னூர்டு வினைப் பொருள் (Grignard reagent) ஆகும். சாதாரணமாக நீரற்ற ஈதர் (Ether) இதன் கரைப்பானாகும். கிளர்வுகொள் ஹைட்ரஜனுடன் இது வினைபுரிந்து ஹைட்ரோ கார்பன்களை தருகிறது.

$$R - Mg - I + H \cdot OH = R \cdot H + Mg\,(OH)I$$

2-3. *அல்க்கேன்களின் பொதுப்பண்புகள்* (General properties)

சாதாரண வெப்ப நிலையில் மீதேன், ஈதேன், புரோப்பேன், பியூட்டேன் முதலியவை வாயுக்கள் ; இதற்கு பிறகு $C_{16}\,H_{34}$ வரையிலுள்ள ஃபாரஃபின்கள் நீர்மங்கள். இதற்கு அதிகமான கார்பனையுடைய ஃபாரஃபின்கள் திண்மங்கள் (solids) ஆகும். இவைகள் யாவும் நீரில் குறைந்த கரைதிறனும், ஆல்கஹால், பென்சீன் போன்ற கரைப்பான்களில் அதிக கரைதிறனும் (solubility) கொண்டவை.

மற்ற முக்கிய பொதுப்பண்புகளான (a) எரிதல் (b) ஹாலஜனேற்றம் (halogenation) (c) நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றும் (nitrati on) (d) சல்ஃபானிக் தொகுதி ஏற்றம் (Sulphonation) (e) ஐசோமர் ஆதல் (isomerisation) (f) வெப்பச்சிதைவும் (pyrolysis) பிளத்தலும் (cracking) (g) ஹைட்ரஜன் நீக்கம் (dehydrogenation) முதலியனவற்றை கீழே காண்க :

2—3 (a). *எரிதல்* (combustion)

அல்க்கேன் மிகை அளவு காற்றில் அல்லது ஆக்ஸிஜனுல் எரிந்து கார்பன்டை ஆக்ஸைடுவையும், நீரையும் கொடுக்கிறது. வெப்பமும் உமிழப்படுகிறது. வெப்ப உமிழ்வினை (exothermic

reaction) யாதலால் இவ்வினை அகதகன எஞ்சினில் (internal combustion engine) பயன்படுகிறது. அல்க்கேன்கள் எரிபொருளாகப் பயன்பட இதுவே காரணம்.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{வெப்பம்}$$

குறையளவு ஆக்சிஜனில் எரித்தால் புகைக்கரி (soot) ஃபார்மால்டிஹைடு முதலியவை கிடைக்கிறது.

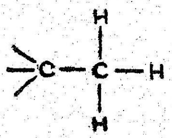
பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு போன்ற ஆக்சிஜன் ஏற்றி மூவிணை ஹைட்ராக்சில் தொகுதியாக மாற்றுகிறது.

$$(CH_3)_3\,CH + [O] \xrightarrow{KMnO_4} (CH_3)_3 \cdot C.\ OH \cdot$$

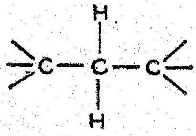
நார்மல் ஹைட்ரோ கார்பன் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுவால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்படுவதில்லை.

2-3 (*b*) *ஹாலஜனேற்றம்*

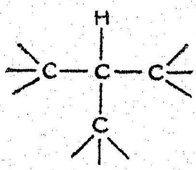
கரிமசேர்மத்தின் அமைப்பிலுள்ள கார்பன் அணுக்களை மூன்று வகையாகப் பிரிக்கலாம். மற்ற ஒரு கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுவுக்கு ஓரிணை கார்பன் (primary carbon) அணு எனப் பெயர். ஓரிணை கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுவையும் ஓரிணை ஹைட்ரஜன் அணு என்றே கூறுவது வழக்கம். வேறு இரண்டு கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுவை ஈரிணை கார்பன் (secondary) அணு என்பர்; வேறு மூன்று கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுவை மூவிணை கார்பன் (tertiary carbon) அணு என்பர்; அந்தந்த கார்பன் அணுவுடன் பிணைக் கப்பட்டிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுவை முறையே ஈரிணை ஹைட்ரஜன் அணு, மூவிணை ஹைட்ரஜன் அணு எனப் பெயர்.



ஓரிணை ஹைட்ரஜன்



ஈரிணை ஹைட்ரஜன்



மூவிணை ஹைட்ரஜன்

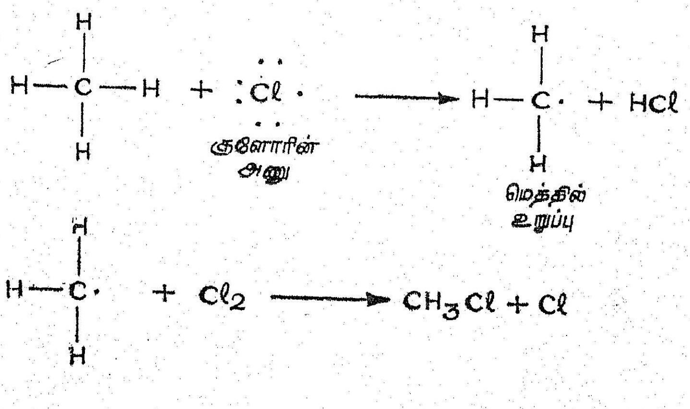
ஈரிணை ஹைட்ரஜனை ஹாலஜனால் பதிலீடு செய்வது ஓரிணை ஹைட்ரஜனை ஹாலஜனால் பதிலீடு செய்வதைவிட துரிதமாக நடக்கிறது. அதுபோலவே மூவிணை ஹைட்ரஜனை ஹாலஜனால் பதிலீடு செய்வது மற்றைய இரண்டையும் விட வேகமாக நடைபெறுகிறது.

அல்க்கேனிலுள்ள ஹைட்ரஜனை குளோரின் அல்லது புரோமினால் பதிலீடுசெய்வது மூன்று அடிப்படை படிகளில் நடைபெறுகிறது, மூன்று படிகளாவன. சங்கிலித்தொடர் வினை துவக்கம் (initiation), பரவுதல் (propagation), சங்கிலித்தொடர் முற்றுதல் (termination). வினைதுவக்க அதிக ஆற்றல் தேவை. இது சூரிய ஒளி அல்லது செயற்கை புற ஊதா ஒளியால் (artificial ultra violet light) மூலக்கூறு குளோரினுக்கு தரப்படுகிறது. இதனால் குளோரின் மூலக்கூறு இரு அணுக்களாக சிதைகிறது. ஒரு அணு அல்க்கேனுடன் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் உறுப்பு வெளி வந்துஅதுவே வினையைப் பரப்ப உதவுகிறது. இச்சங்கிலித் தொடர்வினை (chain reaction) முடிவுற இரு குளோரின் அணுக்களும் சேர்ந்து மூலக்கூறு குளோரினை கொடுப்பதாகும். அது பொழுது இரு அல்க்கைல் உறுப்பு சேர்ந்து அல்க்கேனை தரும்.

(i) சங்கிலித் தொடர் துவக்கம் :

$$Cl_2 + \text{ஒளி ஆற்றல்} \longrightarrow 2Cl^{\cdot}$$ குளோரின் அணு

(ii) சங்கிலித் தொடர்வினை பரவுதல் :



(iii) சங்கிலித்தொடர் முற்றுதல் :

$$2Cl \longrightarrow Cl_2 + \text{ஆற்றல்}$$

$$2\,H{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}\cdot \longrightarrow C_2H_6 + \text{ஆற்றல்}$$

$$H{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}\cdot + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \longrightarrow CH_3Cl + \text{ஆற்றல்}$$

குளோரின் அணு, இவ்வினையில், ஒரு எலக்ட்ரானைத் தேடும் (electrophilic) அணுவாகும். ஆகையால் மூவிணை ஹைட்ரஜனுடன் வேகமாக வினைபுரிகிறது. அதைவிட குறைந்த வேகத்தில் ஈரிணை ஹைட்ரஜனுடனும், அதையும்விட குறை வேகத்தில் ஓரிணை ஹைட்ரஜனுடனும் வினைபுரிகிறது. 300°C-ல் அவைகளின் முறையான வேகம் 4 : 4 : 3 : 3 : 1 ஆகும்.

ப்ரோமினேற்றமானது குளோரினேற்றத்தைவிட சற்று வீரியம் குறைந்த முறையிலே நடைபெறுகிறது. அயோடினேற்றம் மீள் வினையை (reversible reaction) கொடுப்பதால், HIO_3, HNO_3 போன்ற ஆக்சிஜன் ஏற்றி உடனிருந்தால்தான் அயோடினேற்றம் நடைபெறும். ஏனெனில் இவை வினைபொருளான HI-யை அழித்து மீள் வினை நடைபெறாமல் தடுக்கும். அயோடைடுகளை சுலபமாக பெற வழி குளோரோ அல்லது புரோமோ அல்க்கேனை, சோடியம் அயோடைடுவின் மெத்தனால் அல்லது அசெடோன் கரைசலுடன் வினை புரிவிப்பதாகும். வினை பொருளான சோடியம்

$$RCl + NaI \xrightarrow{\text{அசெடோன்}} RI + NaCl \downarrow$$

குளோரைடு அல்லது சோடியம் புரோமைடு கரையாப் பொருளாதலால் வீழ்படிவாகி விடுகிறது, RI சேர்மம் சுலபமாகக் கிடைக்கிறது.

நேராக் ஃபுளோரின் ஏற்றம் நடைபெறுவதில்லை. ஏனெனில் அவ்வினை வெடிக்கும் தன்மையுள்ள மிக வீரியமுள்ள வினையாகும்.

2-3 (*c*) நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம்

ஆவி நிலையிலுள்ள அல்க்கேனும், ஆவிநிலையிலுள்ள நைட்ரிக் அமிலமும் 420°C-ல் வினைபுரிந்து பதிலீடு வினைபொருளை (substitution product) கொடுக்கின்றன.

$$C_2H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_2H_5NO_2 + H_2O$$

நைட்ரோ ஈதேன்.

இவ்வினையின்போது ஹைட்ரோகார்பனின் ஒரு பகுதி ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் கார்பன்டை ஆக்சைடுவாகவும் நீராகவும் மாறிவிடுகிறது. இதனால் நைட்ரோ அல்க்கேன் சுமார் 20 சதவிகிதமே கிடைக்கிறது. C—C பிணைப்பு அனேக விடங்களில் அறுபடுவதற்கான சான்றுகளும் உண்டு. உதாரணமாக புரோப்பேன் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து 1-நைட்ரோப்ரோப்பேன் (1-nitropropane) என்ற சேர்மத்தையும் 2- நைட்ரோ புரோப்பேன் என்ற சேர்மத்தையும் கொடுக்கிறது. இதை பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் (fractional distillation) முறையால் பிரித்து அதிக அளவில் பிறகரிம சேர்மங்கள் தயாரிப்பில் கரைப்பானக பயன்படுத்துகிறார்கள்.

2-3 (*d*) சல்ஃபானிக் ஏற்றம்

இதில் ஹைட்ரஜன் அணுவானது $-SO_3H$ என்ற சல்ஃபானிக் அமிலதொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. இதிலும் மூவிணை ஹைட்ரஜன் சற்று வேகமாகவும், ஈரிணை ஹைட்ரஜன் அதைவிட சற்று குறைந்த வேகத்திலும், ஓரிணை ஹைட்ரஜன் மேலும் குறைந்த வேகத்திலும் வினைபுரிகிறது. அல்க்கேனுடன் புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலமே (oleum) இதற்கு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$(CH_3)_3CH + H_2SO_4 \cdot SO_3 \longrightarrow (CH_3)_3C{\cdot}SO_3H + H_2SO_4$$

புகையும்
சல்ஃபூரிக் அமிலம்.

2-3 (*e*) ஐசோமர் ஆதல்

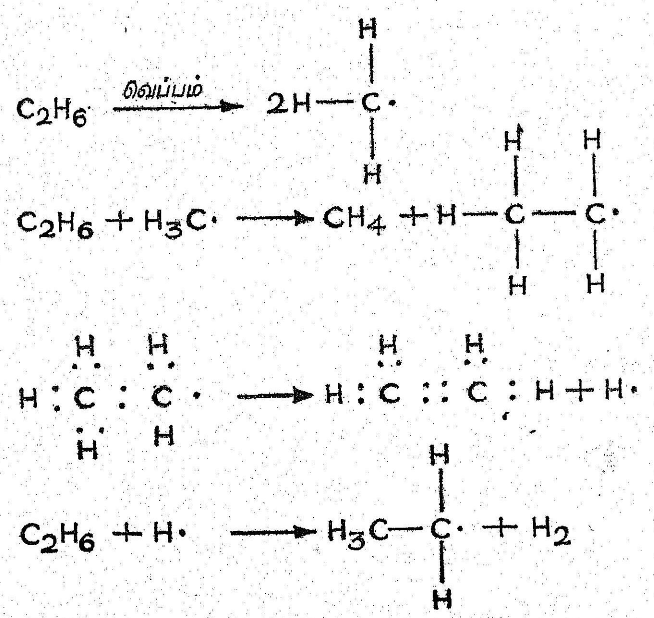
அத்யாவசியமான காசோலின் (gasoline) தயாரிக்க இம்முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது: n-பியூட்டேன் வினை வேகமாற்றிகளின் உதவியால் ஐசோபூட்டேனாக மாறுகிறது. வினைவேகமாற்றிகளாக பயன்படுபவை: அலுமினியம் புரோமைடு ($AlBr_3$), ஹைட்ரஜன் புரோமைடு (HBr) அல்க்கீன் (alkene) முதலிய மூன்றும் சேர்ந்த கலவையாகும்.

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \xrightarrow[\text{சிறிது அல்க்ரீன் } 25°C]{AlBr_3 + HBr} CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-CH_3$$

n-பியூட்டேன் ஐசோபியூட்டேன்

2-3 (f). *வெப்பச் சிதைவு*

கரிம சேர்மங்கள் வெப்பத்தினால் சிதைவதற்கு வெப்பச் சிதைவு (Pyrolysis) எனப் பெயர். வெப்பத்தினால் ஃபாரஃபின்கள் சிதைந்து வேறு சேர்மங்கள் கொடுப்பதை பிளவு (cracking) என்பர். பாரஃபின் ஹைட்ரோ கார்பனை சூடுபத்திய (500—800°C) குழாயின் வழியே அனுப்பினால் வெப்பச் சிதைவு ஏற்பட்டு குறை கார்பனையுடைய மூலக் கூறுகள் கிடைக்கின்றன. வினைபொருளின் வகை, சிதைவு எற்படும் பொழுதுள்ள அழுத்தத்தையும், பாராஃபினின் அமைப்பையும், வினைவேக மாற்றிகளையும் (சிலிகா - அலுமினா ; சிலிகா - அலுமினா - தோரியா போன்றவை) பொருத்ததாகும். பாரஃபின் ஹைட்ரோ கார்பனில் இருவித பிணைப்புகள் உள. ஒன்று C — C பிணைப்பு மற்றொன்று C — H பிணைப்பாகும். C — C பிணைப்பு சுலபமாக உடையக் கூடியது. ஆகையால் தனித்தியங்கு உறுப்பு வழி முறையின் ((free radical mechanism) வாயிலாக வெப்பப் பிளவு விளக்கப்படுகிறது.



இவ்வழி முறையில் புரோப்பேன் ஆனது புரோப்பிலீன், எதிலீன் முதலிய ஆலிஃபைன்களையும் ஆக்டேன் ஆனது புரோப்பிலீன், ப்யூட்டிலீன், முதலிய ஆலிஃபைன் சேர்மங்களையும் ப்ரோபேன், ப்யூட்டேன் போன்ற ஆல்க்கேன்களையும் கொடுக்கின்றன.

2-3 (g). *ஹைட்ரஜன் நீக்கம்*

மேற்கண்ட வெப்பச் சிதைவு முறையை ஒத்ததாகும் குரோமியம், மாலிபிடினம், வனேடியம், அலுமினா, போன்ற வினைவேக மாற்றிகள் முன்னிலையில் ஆல்க்கேன்கள் ஹைட்ரஜன் நீக்கப்பட்டு ஆல்க்கீன்களை (alkene or olefine) கொடுக்கின்றன.

2·4. *அல்க்கேன்களை பெயரிடுதல்* (Nomenclature of alkanes)

குறைந்த எண்ணிக்கையில் கார்பன் அணுக்களையுடைய சேர்மங்களை பெயரிடுதல் சுலபம். அல்க்கேனிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையை அதிகரித்தால் ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கையும் அதிகரிக்கிறது. நான்கு கார்பன் அணுக்களையுடைய ப்யூட்டேன் (C_4H_{10}) என்ற அல்க்கேனில் இரண்டு ஐசோமர்களும், ஐந்து கார்பன் அணுக்களுள்ள அல்க்கேனில் மூன்று ஐசோமர்களும் பத்து கார்பன் அணுக்களுள்ள அல்க்கேனில் 75 ஐசோமர்களும், இருபது கார்பன் அணுக்களுள்ள அல்க்கேனில் 366, 319 ஐசோமர்களும் இருக்கின்றன. இவைகளெல்லாம் வகைப்படுத்தி பெயரிடுதல் மிக அவசியமாகி வருகிறது. பெயரிடுதலில் மூன்று முறைகள் கையாளப்படுகின்றன — (i) சாதாரண முறை, (ii) IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)-முறை, (iii) அல்க்கைல் தொகுதி முறை.

சாதாரண முறை

இது அதிகமாக பயன்படும் முறையாகும். ஐந்து கார்பனும் அதற்கு குறைவானதுமுடைய மூலக் கூறுகளிடையே இம்முறை அதிகமாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம்முறையில்

CH_4	மீதேன்	(methane)	C_6H_{14}	ஹெக்சேன்	(hexane)
C_2H_6	ஈதேன்	(Ethane)	C_7H_{10}	ஹெப்டேன்	(heptane)
C_3H_8	ப்ரோபேன்	(propane)	C_8H_{18}	ஆக்டேன்	(octane)
C_4H_{10}	ப்யூடேன்	(Butane)	C_9H_{20}	நானேன்	(Nonane)
C_5H_{12}	பென்ட்டேன்	(pentane)	$C_{10}H_{22}$	டெகேன்	(Decane)

ஐசோமர்களின் பெயர் மூல ஹைட்ரோ கார்பனின் (parent hydrocarbon) பெயரிலேயே முடியும். சில ஹைட்ரோ கார்பன் களின் மூலப் பெயர்கள் மேலே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஒவ்வொரு ஐசோமருக்கும் பெயரில் ஒரு முற்சேர்கை (prefix) உண்டு. மூன்றுவித முற்சேர்க்கைகள் பெரிதும் பயன்படுத்தப் படுகிறது. அவைகளாவன — நார்மல் — ஐசோ — நியோ — முதலியன. பென்ட்டேனில், நார்மல் பென்ட்டேன் (normal pentane அல்லது n-pentane), ஐசோபென்ட்டேன் (Isopentane) நியோபென்டேன் (neopentane) என மூன்று வகை ஐசோமர் கள் உண்டு.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
n-பென்டேன்

$CH_3-\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H-CH_2 \cdot CH_3$
Isopentane

$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$
Neopentane

நேர் சங்கிலித் தொடரை நார்மல் என்றும், கிளை சங்கிலித் தொடருள்ள $(CH_3)_3$ CH — தொகுதியுள்ள சேர்மத்தை ஐசோ என்றும், நான்கிணை (quaternary) கார்பனுள்ள, அதாவது, கார்பன் அணுவின் நான்கு பிணைப்பிலும் நான்கு கார்பன் அணுக்களுள்ள, சேர்மத்தை நியோ சேர்மமென்றும் கூறுதல் வழக்கம்.

இம்முறையில் அனேக சேர்மங்களை சரிவர உணர்த்த முடியாது.

$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H \cdot CH_3$

இந்த ஹெக்சேன் ஐசோமரை சரிவர பெயரிடுவது முடியாது.

IUPAC முறை

இம்முறை 1957 ஆம் ஆண்டிலிருந்து ஒப்புக்கொள்ளப் பட்டது. இதிலும் மூல ஹைட்ரோ கார்பனின் பெயர்கள் பயன் படுத்தப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு பதிலீட்டின் பெயரும், அதன் இருப்பிடமும் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள விதிகளின்படி உணர்த்தப்படுகிறது.

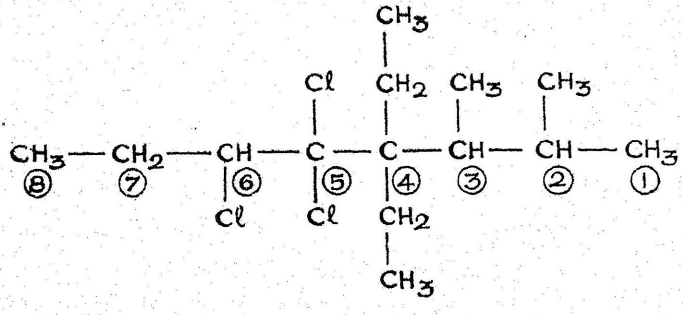
(1) சேர்மத்தின் பெயரானது நேர் சங்கிலித் தொடரி லுள்ள கார்பன் அணுக்களை கொண்ட ஹைட்ரோ கார்பனின் வழிப் பொருளாக உணர்த்தப்படுகிறது.

(2) சங்கிலித் தொடரிலுள்ள கார்பன் அணுக்களை வலது புறத்திலிருந்தாவது இடது புறத்திலிருந்தாவது எண்ணத் தொடங்கலாம். எப்பக்கத்திலிருந்து எண்ணினால் பதிலீடு தொகுதிகளின் இடம் குறைந்த எண் கார்பனில் வருமோ அதுவே எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது.

(3) கிளை அல்க்கைல் தொகுதியின் இடமும், மூல சங்கிலித் தொடர் கார்பனின் எண்ணுக்கே குறிக்கப்படுகிறது.

(4) பதிலீடு தொகுதியின் முன்னிருக்கும் எண்ணுக்கும் தொகுதியின் பெயருக்கும் நடுவில் ஒரு சிறு கோடு உண்டு. ஒரே மாதிரி பதிலீட்டு தொகுதி இரண்டு மூன்று கார்பனுடன் சங்கிலித் தொடரில் பிணைக்கப்பட்டிருந்தால், இடைத்ததை எண்ணால் காட்டிய பிறகு டை, — டிரை— என்ற முற்சேர்க்கை முறையே சேர்க்கப்படுகிறது. இதற்கு பிறகு தொகுதியின் பெயர் வருகிறது. கீழேயுள்ள உதாரணத்தில் காண்க. இரண்டு மூன்று எண்கள் இருந்தால் ஒவ்வொரு எண்ணத்திற்கும் பிறகும் ஒரு காற்புள்ளி (comma) உண்டு. கடைசி எண்ணுக்கும் தொகுதிப் பெயருக்கும் நடுவில் ஒரு கோடும், தொகுதிப்பெயர் இறுதியில் ஒரு கோடும் உண்டு.

(5) பதிலீட்டுத்தொகுதிகளை எழுத்து வரிசை (alphabetical order) யிலாவது, தொகுதியின் பருமனுக்கு தகுந்தவாறுவது எழுதுதல் வேண்டும். கடைசித் தொகுதியுடன் சேர்த்தே ஹைட்ரோகார்பனின் பெயரும் எழுதுதல் வேண்டும். இரண்டிற்குமிடையில் கோடுகிடையாது.



நேர் சங்கிலியில் 8 கார்பனிருப்பதால் இது ஆக்டேன் என்ற பெயரில் முடியும்.

5, 5, 6— டிரைகுளோரோ — 4, 4— டைஎத்தில் —2, 3 — டைமெத்தில் ஆக்டேன்.

(5, 5, 6—Trichloro — 4, 4 — diethyl — 2, 3 dimethyl octane)

அல்க்கைல் தொகுதி முறை

ஓரிணை, ஈரிணை மூவிணை கார்பன் அணுக்களைப் பற்றிய விளக்கம் முன்னமே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. (2-3 (*b*) யைப் பார்க்கவும்.)

முக்கியதொகுதிகளின் பெயர்கள் :-

CH_3— மெத்தில் (methyl)

$CH_3 \cdot CH_2$— எத்தில் (ethyl)

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$— n-ப்ரொப்பைல் (n-propyl)

$CH_3 \cdot CH . CH_3$ ஐசோப்ரொப்பைல் (isopropyl)

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$— n-பியூட்டைல் (n-Butyl)

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (with the bond | drawn down from CH) ஈரிணைப்பூட்டைல் (Sec-Butyl)

$CH_3—CH—CH_2$— with CH_3 attached below CH: ஐசேப்பூட்டைல் (Isobutyl)

CH_3 above and below-bond on C: CH_3 C CH_3 — மூவிணைப்பூட்டைல் (test-Butyl)

இப்பெயர்களையே, தொகுதிகளை குறிக்கும் பொழுது IUPAC-முறையிலும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆனால் சேர்மங்களை குறிப்பதில் வேறுபாடு உண்டு.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ n-ப்யூட்டைல் புரோமைடு (n-Butyl bromide)

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ with Br attached below CH: ஈரிணைப்பூட்டைல் புரோமைடு (see-Butyl bromide)

$CH_3—CH—CH_2Br$ with CH_3 attached below CH: ஐசோபியூட்டைல் புரோமைடு (Isobutyl bromide)

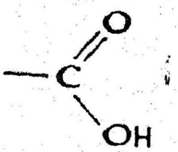
CH_3 above, CH_3CBr, CH_3 below: மூவிணைப்பூட்டைல் புரோமைடு (tert-Butyl bromide)

2-5. *படி வரிசையும்* (Homologous series) *வினைத்தொகுதிகளும்* (Functional groups)

அல்க்கேன்கள் யாவும் ஒருபடி வரிசையை சேர்ந்தவை பாரஃபின் ஹைட்ரோ கார்பன்களை எடுத்துக்கொண்டால் ஒவ்வொரு அல்க்கேனும் அடுத்த அல்க்கேனைவிட CH_2 வித்தியாசத்தில் அமைந்திருக்கிறது. உதாரணமாக

CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}............ இவ்வாறு ஒவ்வொரு சேர்மமும் CH_2 வேறுபட்டிருக்கும் வரிசைக்கு படிவரிசை எனப் பெயர். ஒவ்வொரு சேர்மத்தையும் ஒருபடி என அழைப்பது வழக்கம். அல்க்கேன்களின் பொது வாய்பாடு $C_nH_{2n}+2$ ஆகும். ஒவ்வொரு படி வரிசைக்கும் ஒரு பொது வாய்பாடு உண்டு.

ஒவ்வொரு படி வரிசைக்கும் ஒரு வினைத் தொகுதி உண்டு. இத்தொகுதி ஒரு அணுவாக விருக்கலாம் அல்லது அணுச் சேர்க்கையாகவும் இருக்கலாம். இரண்டு, மூன்று ஒரே அல்லது வெவ்வேறு வினைத்தொகுதிகளை கொண்டதாகவுமிருக்கலாம். இவைகளை பல்வினைத் தொகுதி (poly functional) சேர்மங்கள் எனக் குறிப்பிடுவது வழக்கம்.

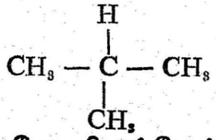
சேர்ம வகை	*வினைத்தொகுதி*
குளோரைடுகள் (chloride)	குளோரைடு—Cl தொகுதி
ஆல்கஹால்கள் (alcohols)	ஹைட்ராக்சைல் தொகுதி—OH
கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் (carboxylic acids)	கார்பாக்சைல் தொகுதி 
நைட்ரோ சேர்மங்கள் (nitro compounds)	நைட்ரோ தொகுதி—NO_2
அமீன்கள் (amines)	அமினோ தொகுதி—NH_2
மெர்காப்டன்கள் (mercaptans)	மெர்காப்டோ தொகுதி—SH

எடுத்துக்காட்டாக அல்க்கேன்களின் தயாரிப்பு முறைகளில் பல, பொதுவாக அல்க்கேன்கள் யாவற்றிற்கும் பொருந்தும். பொதுப் பண்புகளும் அவ்வாறேயாகும். சில படிகளின் பண்புகள் அறிந்திருந்தால், அதிக கார்பனுள்ள படிகளின் (homologue) தயாரிப்பு முறையையும், பண்புகளையும் சுலபமாக முன் கூட்டிக் கூறலாம். ஆனல் இதை பொது விதியாக கொள்ளுதல் கூடாது. எப்பொழுதும் படிவரிசையில் முதல் படியின் பண்பு சற்று மாறுபட்டதாகவேயிருக்கும் என்பதை கவனிக்கவேண்டும்.

2-6. ஐசோமெரிசம் (Isomerism)

ஐசோமெரிசத்தை சங்கிலி ஐசோமெரிசம், இருப்பிட ஐசோமெரிசம் என இரு வகைகளாக பிரிக்கலாம். ஐசோமர்கள் என்பவை ஒரே மூலக்கூறு வாய்பாடைக்கொண்டு வெவ்வேறு உள்ளமைப்பு வாய்பாடில் (structural formula) இருக்கும் சேர்மங்களாகும். அல்க்கேன்களில் புரோப்பேனுக்கு மேலுள்ள படிகளில்தான் ஐசோமர்களை காணமுடியும். முதல் முதலாக காணும் சங்கிலி ஐசோமெரிசம் பியூட்டேன் என்ற ஹைட்ரோகார்பனில் ஆகும். கீழே கொடுத்துள்ளவாறு இரண்டு முறையில் அமைக்கலாம்.

$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_3$
n-பியூட்டேன்



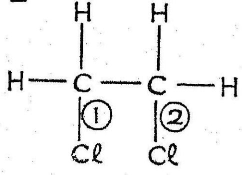
ஐசோ பியூட்டேன்

n-பியூட்டேனின் கொதிநிலை $-0{\cdot}55°C$, ஐசோ பியூடேனின் கொதிநிலை $-10°C$. இவ்விரண்டு ஐசோமர்களும் பௌதிக பண்புகளிலும் வேதி பண்புகளிலும் வேறுபடுகின்றன. இவ்விரண்டும் வெவ்வேறு சேர்மங்களாகும், இரண்டின் மூலக்கூறு வாய்பாடு C_4H_{10} ஆகும்.

இருப்பிட ஐசோமெரிசத்தை அல்க்கேனின் ஹாலஜன் வழிப்பொருள்களில் (halogen derivatives) காணலாம். மீதேனிலுள்ள (CH_4) நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே மாதிரியானவையாதலால் எந்த ஹைட்ரஜனுக்காக குளோரினை பதிலீடு செய்தாலும் ஒரே சேர்மமான மெத்தில் குளோரைடு தான் (CH_3Cl) கிடைக்கும். ஐசோமர்கள் கிடைக்காது. அதுபோலவே ஈதேனில் (C_2H_6) ஒரு ஹைட்ரஜனை எடுத்துவிட்டு

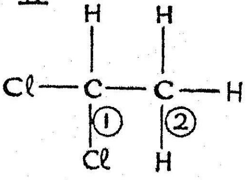
அதற்கு பதிலாக குளோரின் பதிலீடு செய்தால் ஒரு எத்தில் குளோரைடுதான் (C_2H_5Cl) கிடைக்கிறது. அதற்கு ஐசோமர்கள் கிடையாது. ஆனால் இரண்டு ஹைட்ரஜனுக்காக இரு குளோரின் அணுக்களை பதிலீடு செய்தால் இருப்பிட ஐசோமெரிசத்தால் இரு டைகுளோரோ ஈதேன்கள் ($C_2H_4Cl_2$) கிடைக்கின்றன. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள வாய்பாடுகளில் முதல் வாய்பாடில் ஒவ்வொரு கார்பனுடனும் ஒரு குளோரின் சேர்ந்திருக்கிறது. இரண்டாவது வாய்பாடில் ஒரே கார்பனுடன் இரு குளோரின் அணுக்கள் சேர்ந்திருக்கின்றன.

I



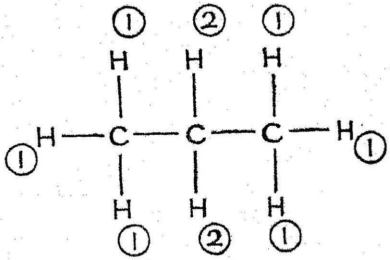
(1, 2 — Dichloro ethane)
1, 2 — டைகுளோரோ ஈதேன்

II



(1, 1 — Dichloro ethane)
1, 1—டைகுளோரோ ஈதேன்

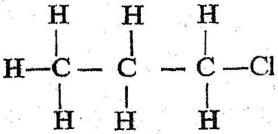
புரோப்பேன் என்ற ஹைட்ரோக் கார்பனில் ஒரு பதிலீடு செய்யப்பட்ட புரோப்பைல் குளோரைடுவிலேயே இரு ஐசோமர்கள் உண்டு. காட்டியுள்ள



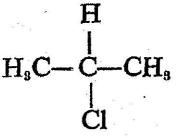
புரோப்பேன்

புரொப்பேனில் (1) என்று குறியிட்ட ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே மாதிரியானவை அதில் எதை பதிலீடு செய்தாலும் ஒருபதிலீட்டு விளைபொருள் (Substitution product) தான் கிடைக்கும். இதை n-புரொப்பைல் குளோரைடு என்று அழைப்பது

வழக்கம். கீழே காண்க. (2) என்று காட்டப்பட்டுள்ள நடு கார்பனில் இணைந்துள்ள இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே மாதிரியானவை ; இவைகளில் ஒன்று பதிலீடு செய்யப்பட்டு கிடைக்கும் பதிலீட்டு விளைபொருள் முந்தையிலும் வேறுபட்டது. இதை ஐசோபுரொப்பைல் குளோரைடு என்று அழைப்பது வழக்கம். இவையிரண்டும் C_3H_7Cl என்ற பொது மூலக்கூறுவாய்பாட்டைக் கொண்டவையாகும்.



n- புரொப்பைல் குளோரைடு
கொதிநிலை 47°C



ஐசோபுரொப்பைல்
குளோரைடு
கொதிநிலை 36°C

2-7. பெட்ரோலியம் (Petroleum)

அல்க்கேன்கள் பலவும் பெட்ரோலியம் அல்லது கனிம எண்ணெயிலிருந்தே (mineral oil) கிடைக்கப் பெருகிறது. கச்சா பெட்ரோலியத்தில் (crude petroleum) 90 சதவிகிதம் ஹைட்ரோகார்பன்கள் ஆகும். கச்சாபெட்ரோலியத்தைப் பயன் படக்கூடிய பின்னங்களாகப் பிரிப்பதை சுத்திசெய்து (refining) என்ற பெயரால் அழைப்பர்.

முதலில் நீர், கனிமச்சேர்மங்கள், மண் முதலியவைகள் நீக்கப்படுகின்றன. பிறகு கச்சாப் பெட்ரோலியம் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தலுக்கு உட்படுத்தப்படுகிறது. முக்கிய பெட்ரோல் பின்னங்கள் (petroleum fractions) கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

பின்னம்	*தோராயமான கொதிநிலை°C*
நீர்மமாக்கிய வாயு	—44 லிருந்து + 1 வரை
பெட்ரோலியம் ஈதர்	30 ,, 60 ,,
விமான பெட்ரோல் (aviation gasoline)	32 ,, 150 ,,
கார் பெட்ரோல் (automobile gasoline)	32 ,, 210 ,,
நாப்தா (naphtha)	100 ,, 205 ,,

கைரோசின் (kerosene)	177 ,,	290 ,,
மிகைச் சைறிவு எண்ணெய் (fuel oil or heavy oil)	205 ,,	316 ,,
மசகு எண்ணெய் (lubricating oil)	260 ,,	400 ,,

இந்த பின்னங்கள் யாவும் பல ஹைட்ரோக் கார்பன்களின் கலவையாகும். ஒவ்வொரு ஹைட்ரோகார்பனையும் தனியாக பிரிப்பதில்லை. வியாபார முறையில் தேவைக்கு தகுந்தவாறு பின்னங்கள் பிரிக்கப்பட்டு மேலும் சுத்தி செய்யப்படுகின்றன.

விமான, கார், பெட்ரோல் சுத்திசெய்தல்

(i) அடர்கந்தக அமிலம் பெட்ரோலுடன் குலுக்கப் பட்டால், அடைபடாத (unsaturated) சேர்மங்களும் சல்ஃபரும் நீக்கப்படுகின்றன. (ii) சல்ஃபர் சேர்மங்களை பரப்புக்கவர்ச்சி முறை (adsorption process) யாலும் நீக்கலாம். பெட்ரோல் ஆவியை அழுத்தத்தில் 450°C-ல் பாக்செட் (bauxite), களிமண் (clay) போன்றவைகள் மீது செலுத்தினால் தயோ ஆல்கஹால்கள் நீக்கப்படுகின்றன. (iii) மற்றொரு முறை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலால் கழுவுதல். தயோ ஆல்கஹால் நீக்கப்படுகிறது. பெட்ரோலிலுள்ள நாற்றம் தயோ ஆல்கஹால்கள் போன்ற சல்ஃபர் சேர்மங்களாகும். சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலால் கழுவுதல் போதாவிடில் "இனிப்பாக்கும் முறை" யால் (sweeting process) தயோ ஆல்கஹால்கள் டைசல்ஃபைடுகளாக மாற்றப்படுகிறது. இனிப்பாக்கும் கரணிகள் சோடியம் பிளம்பைட்டு (Sodium plumbite or doctor solution) சோடியம் ஹைப்போ குளோரைட்டு, கூப்ரிக் குளோரைடு முதலியனவாகும்.

கெரொசின் சுத்திச் செய்தல்

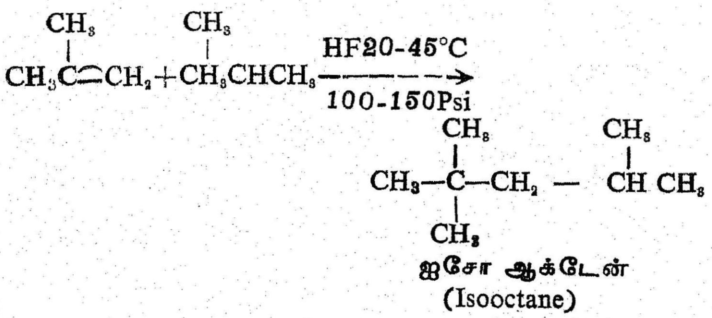
இம்முறை பெட்ரோல் சுத்திச்செய்ய பொருந்தாது, இம்முறையில் முதலில் கிரோசினானது சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தால் கழுவப்பட்டு, பிறகு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலால் கழுவப்பட்டு, கடைசியாக நீரால் கழுவப்படுகிறது. கடைசியாக அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோக் கார்பன்களையும், சல்ஃபர் சேர்மங்களையும் நீக்க நீர்மசல்ஃபர்டை ஆக்சைடுவுடன் செயல் புரியப்படுகிறது.

பிளத்தல் (Cracking)

கார் முதலிய சாதனங்களுக்கும், மிகை அழுத்த என்ஜின் களுக்கும் (high compression engines) கார்-பெட்ரோலின் தேவை அதிகரித்துவிட்டது, இதை சாதாரண பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் கச்சா பெட்ரோலியத்திலிருந்து கிடைத்திட முடியாது. செயற்கை வேதிமுறையால் கச்சா பெட்ரோலியத்திலுள்ள பெரிய அல்கேன் மூலக் கூறுகள் (2-3(f) யைப் பார்க்க) வெப்பச் சிதைவினால் பிளக்கப்படுகின்றன. 1940 ஆம் ஆண்டிலிருந்து வினைவேகமாற்றிப் பிளவு (catalytic cracking) அதிகமாக பயன்படுகிறது. அதிக ஆக்டேன் மதிப்புள்ள பெட்ரோலே தேவைப்படுகிறது. ஆல்க்கேனின் மூலக்கூறு எடை குறைந்து கிளை தொகுதிகள் அதிகரித்தால் ஆக்டேன் மதிப்பும் அதிகரிக்கும்.

அல்க்கைல் ஏற்றம்

ஹைட்ரோஃபுளூரிக் அமிலம் போன்ற அமிலவினை வேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் பிளத்தலால் கிடைத்த குறை மூலக் கூறெடை கொண்ட அல்க்கேன்களும், அல்க்கீன்களும் வினை புரியச் செய்யப்படுகின்றன. இதில் கிடைத்த வினைபொருள் கிளை தொகுதி (branch group) கொண்டதாகும். இது அதிக ஆக்டேன் மதிப்புடையது.



ஐசோ ஆக்டேன்
(Isooctane)

ஆக்டேன் மதிப்பு (Octane rating)

அகதகன என்ஜினில் (internal combustion engine) மின் பொறி ஏற்பட்டவுடன் எரிபொருளும் காற்றும் சேர்ந்து எரிந்து பிஸ்டனை தள்ளுகின்றன. சில எரிபொருள்கள் சீராக எரிந்து பிஸ்டனை நன்றாக தள்ளுகின்றன. சில எரிபொருள்கள் (fuel) விட்டுவிட்டு எரிவதாலோ, வெடித்து எரிந்து சீக்கிரமாக பிஸ்டனை தள்ளுவதாலோ என்ஜின் இடிக்க (knock)

ஆரம்பித்துவிடுகிறது. இது என்ஜினுக்கும் கெடுதல்; போதிய ஆற்றலும் கிடைக்காது. n—ஹெப்டேஜ (n—heptane) எரி பொருளாக பயன்படுத்தினுல் அதிக அளவில் என்ஜினில் இடிப்பு இருக்கிறது. இதன் ஆக்டேன் மதிப்பு பூஜ்யமென்று எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. ஆனுல் ஐசோ ஆக்டேன் (2, 2, 4—Trimethyl pentane) மிகச்சீராக எரிந்து என்ஜினில் இடிப்பு இல்லாமல் பார்த்துக் கொள்கிறது. இதன் ஆக்டேன் மதிப்பு 100 என்று எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டுள்ளது. இவ்விரு அல்க்கேன்களேயும் எல்லேயாக வைத்துக்கொண்டு மற்ற எரி பொருள்களின் மதிப்பு கணக்கிடப்படுகிறது. உதாரணமாக பென்ட்டேனின் (pentane) ஆக்டேன் மதிப்பு 61.9. அதன் இடிக்கும் இயல்பு 61·9% (கனஅளவு) ஐசோ ஆக்டேனும் 38·1% n—ஹெப்டேனும் கலந்த கலவையின் எரியும் தன்மைக்கு ஈடாகும் என்பது பொருள்.

அல்க்கீன்களும், சைக்ளோ ஆல்க்கேன்களும், அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோக் கார்பன்களும் அதிக ஆக்ட்டேன் மதிப்பு கொண்ட எரிபொருள்களாகும். டெட்ரா எத்தில் லெட் (tetra ethyl lead) $(CH_3CH_2)_4Pb$ என்ற சேர்மத்தை பெட்ரோலுடன் சேர்த்தால் ஆக்ட்டேன் மதிப்பு அதிகரிக்கிறது.

தொகுப்பு எரிபொருள் (synthetic fuel)

செயற்கை பெட்ரோல் எனவும் கூறலாம். 1923-ஆம் ஆண்டில் எஃப். ஃபிஷர், எச். டிராப்ச் (F. Fischerand H. Tropsch) என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும் கார்பன்மாேனுக்சைடுவையும் ஹைட்ரஜனேயும் இரும்பு வினேவேக மாற்றியின் மேல் 200—300°C வெப்ப நிலேயிலும் 1—200 வா ம. அழுத்தத்திலும் செலுத்தினுல் தெவிட்டிய ஹைட்ரோ கார்பன்களும் அடைபடாத ஹைட்ரோ கார்பன்களும் கிடைக்கின்றன. என்பதைக் கண்டனர். இதை டீசல் எரிபொருளுக்கு பயன் படுத்தலாம். தேவையான கார்பன் மானுக்சைடு இயற்கை வாயுவிலிருந்தும் (natural gas) நீராவியை நிலக்கரிமேல் செலுத்தியும் பெறலாம்.

$$CO + H_2 \xrightarrow[\text{வினேவேக மாற்றி}]{\text{இரும்பு}} \text{ஹைட்ரோ கார்பன்கள்} + H_2O.$$

நிலக்கரியிலிருந்து பெட்ரோல்

(i) நிலக்கரி-தாரை (coal—tar) காய்ச்சிவடித்தால் எரிம எண்ணே (fuel oil) கிடைக்கிறது. இதை 200 வா.ம.அ வில்

சுமார் 475°Cல் ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் (hydrogenation) செய்தால் பெட்ரோல் கிடைக்கிறது.

(ii) பெர்கியஸ் (Bergius) முறையால் நிலக்கரியின் நுண்ணிய தூள் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்த்து 400—500°Cல் 250 வா.ம. அவில், டின்-கரிம சேர்ம-வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்யப்படுகிறது. நிலக்கரியில் 60 சதவிகிதம் பெட்ரோலாக மாறுகிறது.

வினாக்கள்

1. கீழுள்ளவைகளை விளக்குக :
   (*a*) படிவரிசை (*b*) ஐசோமெரிசம் (*c*) பிளத்தல் (*d*) அல்க்கேன்.

2. கீழுள்ளவைகளைச் சமன்பாடுடன் (equation) விளக்குக.
   (*a*) அல்க்கேன்களின் நைட்ரோத் தொதிகு ஏற்றம்
   (*b*) வுர்ட்சு வினை
   (*c*) அல்கேனின் ஹாலஜன் பதிலீடு வினை.

3. கீழுள்ள ஹைட்ரோ கார்பன்களின் உள்ளமைப்பு வாய்பாடுவை எழுதுக.
   (*a*) 2—மீதைல் புரொப்பேன்
   (*b*) டிரைமீதைல் ஈதைல் மீதேன்
   (*c*) 2,3—டைமெத்தில் பென்ட்டேன்
   (*d*) மெத்தில் எத்தில் ஐசோ புரொப்பைல் மீதேன்
   (*e*) நியோ பென்ட்டேன்
   (*f*) 2,2,3,3—டெட்ராமெத்தில் பென்ட்டேன்

4. பெயரிடுதலில் காணப்படும் முறைகள் யாவை? அதில் முக்கியமான முறையாது?

5. ஓரிணை, மூவிணை, நான்கிணை கார்பன் அணுக்களென்றால் என்ன? மேற் கோளுடன் விளக்குக. இவைமூன்றும் பென்ட்டேன் ஐசோமர்களில் உள்ளனவா?

6. சங்கிலித்தொடர் துவக்கம், சங்கிலித்தொடர் பரவுதல், சங்கிலித்தொடர் முற்றுதல் முதலியவைகளை எடுத்துக் காட்டுடன் விளக்குக.

7. அல்க்கேன்களை தயாரிக்க பயன்படும் முக்கியமான மூன்று முறைகளை கூறி விளக்குக.

8. சாதாரணமுறைப்படி கீழுள்ள சேர்மங்களை பெயரிடுக:

(*a*) $CH_3 (CH_2)_4 CH_3$

(*b*) $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} CH_3$

(*c*) $CH_3 (CH_2)_3 CH (CH_3)_2$

9. ஆக்ட்டேன் மதிப்பு என்றால் என்ன? பிளத்தலினால் ஆக்ட்டேன் மதிப்பு எவ்வாறு மாறுகிறது?

10. செயற்கை பெட்ரோல் தயாரிக்கும் முறைகளை கூறு.

3. ஒலிஃபின்கள்

(Olefines)

3 — 1. இவைகளை அல்க்கீன்கள் (alkenes) என்றும் அல்க்கிலீன்கள் என்றும் கூறுவதுண்டு. இவை அடைப்படாத (unsaturated) சேர்மங்களாகும். இவை ஒலிஃபின் படிவரிசையை (homologous series) சேர்ந்தவை. இவைகளின் பொது மூலக்கூறுவாய்பாடு C_nH_{2n}. இதைச்சார்ந்த ஃபார்பின்களைவிட இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் குறைவு. அல்க்கைல் தொகுதியுடன் 'ஈன்' என்றதை பின்சேர்த்தால் ஒலிஃபினின் பெயராகும். முதல் நான்குபடிகள் மெத்திலீன், எத்திலீன், புரொப்பிலீன், பியூட்டிலீன் முதலியவைகளாகும்.

3—1(a) ***மெத்திலீன்*** (methylene) CH_2

இது நிலையானதல்ல; ஒரு தனித்தியங்கு உறுப்பாகும் (free radical). டை ஆசோ மீதேன் (diazomethane) CH_2N_2, சேர்மத்தை ஈதர் அல்லது பியூட்டேனில் கரைத்து, குறை அழுத்தத்தில், 350°—600°Cல் வெப்பச் சிதைவுக்குள்ளாக்கினால் N_2 நீக்கப்பட்டு CH_2 கிடைக்கிறது. இதனுடைய வாழ்வுகாலம் ஒரு வினாடியின் சிறு பின்னமேயாகும். 300°C-ல் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்தால் மீதேனை கொடுக்கிறது. கண்ணாடி குழாயிலுள்ள ஆர்சனிக் அல்லது ஆண்டிமொனியின் ஆடியை நீக்குகிறது. அல்க்கெல் குளோரைடுவுடன் சேர்ந்து இருவித சேர்மங்களை கொடுக்கிறது.

$$CH_3\,CH_2\,CH_2Cl \xrightarrow{CH_2} CH_3\,CH_2\,CH^2\,CH_2Cl + CH_3\,CH_2\,CHCl\,CH_3.$$

3 — 1 (b) ***எத்திலீன்*** (Ethylene) C_2H_4

(i) எத்தில் ஆல்கஹாலுடன் அடர்கந்தக அமிலத்தையாவது, அடர் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தையாவது கலந்தால்,

ஆல்க்கஹாலிலிருந்து நீர் நீக்கப்பட்டு (dehydrate) எத்திலீன் விளைகிறது. அடர்கந்தக அமிலத்தின்

$$C_2H_5OH \xrightarrow{-H_2O} C_2H_4$$

எத்தில் ஆல்கஹால் எத்திலீன்

வினையை இருபடிகளில் (steps) எழுதலாம் :

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

எத்தில் ஆல்கஹால் எத்தில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டு

$$C_2H_5HSO_4 = C_2H_4 + H_2SO_4$$

சமன்பாட்டின்படி அதே சல்ஃபூரிக் அமிலம் திருப்பிப்பெறப் படுகிறது. ஆனால் செயல்முறையில் சல்ஃபூரிக் அமிலம் எத்திலீனால் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்யப்படுகிறது. கார்பன் மானுக் சைடு வெளிவருகிறது. ஆகையால் சல்ஃபூரிக் அமிலம் வினைக்கு வேண்டியதை விட அதிக அளவில் இருக்க வேண்டும், இல்லாவிடில் எத்திலீனுக்கு பதில் டை எத்தில் ஈதர் $C_3H_5OC_2H_5$ கிடைக்கும். அடர் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தை பயன் படுத்தும் பொழுது தூய்மையான எத்திலீன் கிடைக்கிறது.

(ii) எத்தில் புரோமைடு அல்லது அயோடைடுவுடன், பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் சூடான ஆல்கஹால் அடர் கரைசலை வினைபுரியச் செய்தால், ஹாலஜன் அமிலம் (HBr அல்லது HI) நீக்கப்பட்டு எத்திலின் கிடைக்கிறது. இதில் விளைச்சல் (yield) 1% தான்.

$$C_2H_5Br + KOH = C_2H_4 + KBr + H_2O$$

எத்தில் புரோமைடு எத்திலீன்

(iii) பொட்டாசியம் சக்சினேட்டின் அடர் கரைசலை மின்னாற் பகுத்தால் நேர்மின் முனையில் எத்திலீனும் கார்பன்டை ஆக் சைடும் கிடைக்கிறது.

$$\begin{matrix} CH_2-COO-K \\ CH_2-COO-K \end{matrix} = C_2H_4 + 2CO_2 + 2K$$

பொட்டாசியம் சக்சினேட்டு
(Potassium succinate)

(iv) எத்திலீன் டை புரோமைடுவை (Ethylene dibromide) ஆல்கஹால், கிளேசியல் அசெடிக் அமிலம், சின்க்தூள் கலவையுடன் வினைபுரியச்செய்தால் எத்திலீன் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_4Br_2 + Zn = C_2H_4 + Zn\,Br_2$$

எத்திலீன்டை புரோமைடு

(v) ஆல்கஹால் ஆவியை 360°C-ல் சிரப் (syrupy) பாஸ்பாரிக் அமிலம் நனைக்கப்பட்ட அலுமினா வழியாகச் செலுத்தினால் C_2H_4 கிடைக்கிறது. விளைச்சல் 98% ஆகும்.

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

பண்புகள்

எத்திலீன் ஒரு நிறமற்ற வாயு. ஆல்கஹால் அல்லது ஈதரில் கரைகிறது. நீரில் சற்றே கரைகிறது. நுகர்ந்தால் உணர்வை இழக்கச் செய்கிறது. ஆக்சிஜனில் எரிந்து கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும் நீரையும் கொடுக்கிறது.

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2\,H_2O$$

அடர் $AgNO_3$ கரைசல் எத்திலீனை உறிஞ்சுகிறது. எத்திலீன் 300°Cல் 1500 வா. ம. அ-வில். வெப்ப பிளாஸ்டிக் பலபடியை (Thermoplastic polymer) கொடுக்கிறது. இதற்கு பாலீதின் (polythene) எனப் பெயர். அடைபடாத சேர்மத்தைச் சோதிக்க (test) பேயர்சோதனை (Baeyer test) பயன்படுத்தப்படுகிறது.

பேயர் சோதனை (Bayer test)

அடைம்படாத சேர்மத்தை ஆல்கஹாலில் கரைக்க வேண்டும். 1% $KMnO_4$ கரைசலை சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலுடன் கலந்து இக்கலவையின் ஓரிருதுளிகளைச் சேர்மக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் பர்மாங்கனேட்டு நிறம் திடீரென மறையும் (ஆல்டிஹைடு போன்ற கரிம சேர்மக் கரைசல் பர்மாங்கனேட்டு நிறத்தை மெதுவாக மறையச் செய்கிறது).

பயன்கள்

எத்திலீன் குளோரைடுவை Na_2S_4 உடன் வினைபுரியச் செய்தால் தயோகோல் (Thiokol) என்ற செயற்கை ரப்பர் கிடைக்கிறது. பாலிதீன் என்ற பிளாஸ்டிக்கை செய்ய உதவுகிறது. ஆல்கஹால், மஸ்டர்டுவாயு (Mustard gas) முதலியவைகளை எத்திலீனிருந்து தொகுத்துப் பெறலாம்.

3-1 (*c*) *புரொப்பிலீன்* (propylene) *அல்லது புரொப்பீன்*, $CH_3\,CH = CH_2$

இது அதிக அளவில் பெட்ரோலியத்தின் பிளத்தலால் கிடைக்கிறது.

(i) பிரொப்பைல் ஆல்கஹாலையும் (அல்லது ஐசோபிரொப்பைல் ஆல்கஹால்) அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்து சூடு படுத்தினுல் புரொப்பிலீன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3{\cdot}CH = CH_2$$
புரொப்பைல் ஆல்கஹால் புரொப்பிலீன்

(ii) n-புரொப்பைல் அயோடைடுவையும் ஆல்கஹால் பொட்டாசையும் சேர்த்து வினைபுரியச் செய்து புரொப்பிலீனைப் பெறலாம்.

$$CH_3{\cdot}CH_2CH\,I + KOH\,(\text{ஆல்கஹால்}) \rightarrow CH_3{\cdot}CH{=}CH_2 + KI + H_2O$$

பண்புகள்

நிறமற்றவாயு நீரில் கரையாதது. ஆனுல் ஆல்கஹாலில் கரையும் புரொப்பிலீன் பெட்ரோலியத்திலிருந்து சுலபமாக கிடைப்பதால் ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் அசெட்டோன் கிளிசரீன் முதலியவை புரொப்பிலீனிலிருந்து கிடைக்கப் பெறுகிறது.

3-1 (*d*)— *பியூட்டிலீன் அல்லது பியூட்டின்* (Butylene or butene)

மூன்று ஐசோமர்கள் உண்டு. அவையாவன n-பியூட்டிலீன் அல்லது பியூட்டீன் -1 (Butene-1), β-பியூட்டிலின் அல்லது பியூட்டீன்–2 (Butene-2) γ-பியூட்டிலின் அல்லது ‡ ஐசோ பியூட்டிலீன் (Isobutylene)

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2OH + Conc.H_2SO_4 = CH_3{\cdot}CH_2.CH = CH_2 + H_2O + H_2SO_4$$
n-butyl alcohol — பியூட்டீன் -1
n- பியூட்டைல் ஆல்கஹால்

$$\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH_3{\cdot}CH}{\cdot}CH_2OH + Conc.H_2SO_4 = (CH_3)_2\,C = CH_2 + H_2O + H_2SO_4$$
ஐசோப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் — γ- பியூட்டிலின்

முதல் வினையின் பியூட்டீன் - 1 வுடன் சிறிது பியூட்டீன்-2ம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3\,CH = CH.\,CH_3$$

பியூட்டீன் - 2

பண்புகள்

பியூட்டிலின் மற்ற குறை கார்பன் அல்க்கீன்களைவிட சுலபமாக பலபடியாகிறது (polymerises) ஐசோ ஆக்டேன் என்ற சேர்மம் ஐசோபியூட்டிலீனிருந்து செய்யப்படுகிறது. பியூட்டின் -2 சிஸ்- டிரான்ஸ் ஐசோமர்களாக இருக்கிறது.

மற்ற அல்க்கீன்கள் : அமைலீன் (C_5H_{10}) (amylene)
ஹெக்சிலீன் (C_6H_{12}) (hexylene)
இவைகளுக்கு பல ஐசோமர்கள் உண்டு.

3-2. *ஒலிஃபின்களின் பொது தயாரிப்பு முறைகள்* (General method of preparation)

(i) பெட்ரோலியத்தின் பிளவினால் (cracking) எத்தலீன் புரோப்பிலீன், பியூட்டிலீன் முதலிய ஒலிஃபின்கள் கிடைக்கின்றன. அடைபட்ட (saturated) ஹைட்ரோ கார்பன்களிலிருந்து வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜன் நீக்கப்பட்டு (குரோமியம் ஆக்சைடு—அலுமினா ஒரு நல்ல வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுகிறது) ஒலிஃபின்கள் கிடைக்கின்றன.

(ii) ஓரிணை (primary) ஆல்கஹாலை அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் 160—170°C ல் சூடுபடுத்தினால் நீர் நீக்கப்பட்டு ஒலிஃபின் கிடைக்கிறது. ஈரிணை ஆல்கஹால், மூவிணை ஆல்கஹால் இவ்விரண்டும் நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஒலிஃபின்களை கொடுக்கின்றன; விளைச்சலும் அதிகம், இங்கு அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தை பயன்படுத்தினால் ஒலிஃபின் பலபடியாகிறது.

$$C_2H_5OH \xrightarrow{-H_2O} C_2H_4$$

சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்திற்கு பதில் கிளேசியல் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் அல்லது பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடு அல்லது அலுமினா அல்லது போரிக் அமிலம் அல்லது மெத்தில் க்சான்தேட்டு (methyl xanthate) பயன்படுத்தலாம்.

(iii) பாரஃபினின் ஒற்றை ஹாலஜன் வழி பொருள் (derivative) எத்தினாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினை புரிந்து ஒலிஃபினை கொடுக்கிறது.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3 \cdot CH = CH_2 + KBr + H_2O$$

இரட்டைப் பிணைப்பைக் கரிம சேர்மத்தினுள் புகுத்த இது ஒரு நல்ல வழியாகும். எத்திலீனை இம்முறையில் தயாரிப்பது கடினம். ஓரிணை ஹாலைடுகளில் வினைச்சல் குறைவு ஈரிணை, மூவிணை ஹாலைடுகளில் வினைச்சல் அதிகம்.

(iv) நான்கிணை அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவான டெட்ரா எத்தில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவை சூடுபடுத்தினல் எத்திலீன் கிடைக்கிறது.

$$(C_2H_5)_4\ NOH \longrightarrow C_2H_4 + (C_2H_5)_3N + H_2O$$

(v) விட்டிக்வினை (Wittig reaction) :—

அல்க்கைல் டிரைஃபினைல் பாஸ்போனியம் ஹாலைடு, முதலில் சோடியம் எத்தாக்சைடுவுடன் (Sodium ethoxide) பிறகு ஆல்டிஹைடு அல்லது கிட்டோனுடன், வினைபுரியச் செய்தால் இரட்டைப் பிணைப்பு சேர்மம் கிடைக்கிறது.

$$(C_6H_5)_3\ P + R \cdot CH_2Br \longrightarrow (C_6H_5)_3\ P\ CH_2 \cdot R.Br \xrightarrow[R^1_2CO]{NaOEt}$$

டிரை.ஃ.பினைல் பாஸ் போனியம் ஹாலைடு
(Triphenyl phosphonium halide)

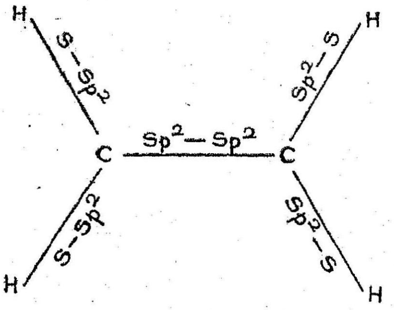
$$R_2^1\ C = CHR + (C_6H_5)_3\ P = O$$

ஒலிஃபின்

3-3. ஒலி.ஃபினின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

அல்க்கினிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பிலுள்ள இரு பிணைப்புகளும் ஒரே மாதிரியானதல்ல. எத்திலீனை எடுத்துக் கொண்டால் ஒரு பிணைப்புக்கான எலெக்ட்ரான்—ஜோடி இரு கார்பன் உட்கருக்களுக்கு நடுவிலேயே காணப்படும் இயல புடையது. மற்ற பிணைப்புக்கான எலெக்ட்ரான் ஜோடி எத்திலீனிலுள்ள இரு கார்பனும் நான்கு ஹைட்ரஜனுமுள்ள தளத்திற்கு மேலும் கீழும் காணப்படும் (படம் 15-5) கார்பன் அணுக்கள் இரண்டுக்கும் இடையிலும்: கார்பனுக்கும், ஹைட்ரஜன் அணுவுக்குமிடையிலும் Sp^2 இனக்கலப்பு (hybridised) பிணைப்பு உள்ளது. இரு பிணைப்பின் நடுவிலுள்ள கோணம் 120° *S* என்பது ஹைட்ரஜனின் ஆர்பிட்டலை குறிக்கிறது. மேலே காட்டியுள்ளது ஒரே தளம் (plane) ஆகும். ஒவ்வொரு கார்ப

னுடைய மற்ற எலெக்ட்ரான், S ஆர்பிட்டலிலிருந்து P ஆர்பிட்டலுக்கு உயர்த்தப்பட்டு, மேலே காட்டியுள்ள தளத்திற்கு செங்குத்தாக உள்ளது. இதுவே தளத்திற்கு மேலும் கீழும்



காணப்படும் π-ஆர்பிட்டலாகும். $Sp^2 - Sp^2$ பிணைப்பை σ பிணைப்பு என்று கூறுவது வழக்கம். π-பிணைப்பினால் கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பு சரிவர சுற்ற (rotate) முடிவதில்லை. அல்க்கீன்கள் யாவும் லூயி காரங்களாக நடந்து கொள்ளுகின்றன.

தடைபட்ட சுழற்சியால் சிஸ்-டிரான்ஸ் (cis-trans) அல்லது வடிவ ஐசோமெரிசம் (geometrical isomerism) ஏற்படுகிறது. 2-பியூட்டீன் என்ற ஒலிஃபின் இரு ஐசோமர்களை கொடுக்கிறது.

$CH_3 - CH$ $\parallel$ $CH_3 - CH$	$CH_3 - C - H$ $\parallel$ $H - C - CH_3$
சிஸ்-2-பியூட்டீன்	டிரான்ஸ்-2-பியூட்டீன்
உருகுநிலை —139·3°C	உருகுநிலை —105·8°C
கொதிநிலை 3·6°C	கொதிநிலை 1·0°C

3-4. *பெயரிடுதல்* (Nomenclature)

(a) *சாதாரண முறை :—*

அல்க்கைல் தொகுதியுடன் 'ஈன்' என்ற தொடரின் பிற்சேர்க்கையால் ஒலிஃபின்கள் குறிப்பிடப்படுகின்றன. உதாரணமாக ; எத்திலீன், புரோப்பிலீன், α-பியூட்டிலீன், β-பியூட்டிலீன் முதலியவை.

இரு முக்கிய அடைபடாத தொகுதிகள் 'வயனைல்' தொகுதியும், 'அல்லைல்' தொகுதியுமாகும்.

$CH_2 = CH -$
வயனைல் (vinyl) தொகுதி

$CH_2 = CH - CH_2 -$
அல்லைல் (allyl) தொகுதி

$CH_2 = CHCl$
வயனைல் குளோரைடு

$CH_2 = CH - CH_2Cl$
அல்லைல் குளோரைடு

(b) IUPAC-முறை :—

(a) இரட்டைப் பிணைப்பால் சேர்க்கப்பட்ட இரு கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட நீள சங்கிலித் தொடரை மூல ஹைட்ரோ கார்பன் தொடராக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

(b) இரட்டைப் பிணைப்புடைய இரு கார்பன்களுக்கும் குறைந்த எண்ணை கொடுக்கக் கூடிய முறையில் எண்ணிக்கை யானது வலப்பக்கத்திலிருந்தாவது, இடப் பக்கத்திலிருந்தாவது தொடங்குகிறது.

$$\begin{array}{cccccc} & & 2 & 3 & 4 & 5 \\ CH_3 - & CH_2 - & C - & CH_2 - & CH_2 - & CH_3 \\ & & \| & & & \\ & & CH_2 & & & \\ & & | & & & \end{array}$$

2-எத்தில்—
1-பென்ட்டீன்
(2-Ethyl—1-Pentene)

(c) சாதாரண முறையில் காண்பது போல் 'ஏன்' என்றமுடிவு ஒலிஃபின்களில் 'ஈன்' என்றுமுடிகிறது.

$CH_2 = CH - CH_3$ புரொப்பீன்

(d) இரட்டைப் பிணைப்பின் இடத்தைக் குறிக்க அதற்கு இருபக்கத்திலுமுள்ள இருகார்பன்களில் கீழ் எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுவின் எண்ணே குறிக்கப்படுகிறது. இவ்வெண் சேர்மத்தின் பெயருக்கு முன்வரும்.

$$\underset{1}{CH_3} - \underset{2}{CH} = \underset{3}{CH_2} - \underset{4}{CH_2} - \underset{5}{CH_3} \qquad 2 — \text{பென்ட்டீன்.}$$

(e) இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளிருந்தால் 'ஈன்' என்ற முடிவுக்கு பதில்—ஆடையீன் என்றும், மூன்று இரட்டைப் பிணைப்பு களிருந்தால் — ஆடிரையீன் என்றும் பெயரிடப்படுகிறது.

$$\underset{1}{CH_2} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{CH_2}$$

1,3 — பியூட்டாடையீன்

5

$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}\,\underset{5}{CH}=\underset{6}{CH}-\underset{7}{CH_3}$$

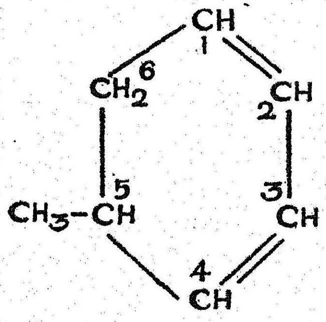
4 — மெத்தில் — 1, 3, 5 — ஹெப்டாடிரையீன்

(f) ஹாலஜன், அல்க்கைல் முதலிய தொகுதிகளை சேர்ந்திருக்கும் பொழுது அல்க்கேனிலுள்ள பெயரிடுமுறை பின்பற்றப் படுகிறது.

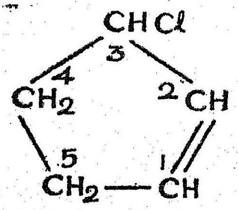
$$\underset{1}{CH_3}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CH_2}-\underset{5}{CHCl_2}$$

5,5—டைகுளோரோ—2—பென்ட்டீன்

(g) வளைய ஒலிஃபின்களின் (cyclo olefins) பெயர் 'ஈன்' என்று முடியும். இரட்டை பிணைப்பின் வழியாக எண்ணிக்கை தொடங்கும். வலது புறமாகவும், இடது புறமாகவும் எண்ணிக்கை தொடங்கலாம்.



5 — மெத்தில்—1, 3—வளைய ஹெக்சாடையீன்
(5—Methyl— 1,3*— cyclohexadiene)

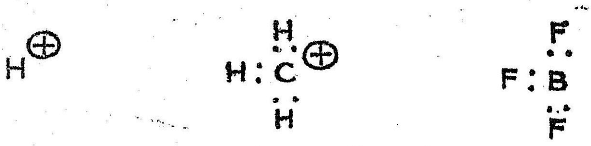


3—குளோரோ — 1 — வளைய பென்ட்டீன்
(3—chloro — 1 — cyclopentene)

3—5 ஒலிஃபினின் கூட்டுவினைகள் (addition reaction)

லூயி அமிலம் என்பது எலெக்ட்ரான் இரட்டையை ஏற்கும் தன்மையது. ஆகையால் அதை *எலெக்ட்ரான் கவர்கரணி* (electrophilic agent) எனலாம்.

உதாரணங்கள்



ஹைட்ரஜன் அயனி மெத்திலியம் அயனி (methylium ion) போரன் டிரைஃபுளூரைடு.

லூயி காரம் (Lewis base) என்பது கருக்கவர் கரணியாகும் (nucleophilic agent). அது எதிர்மின் சுமையுடையதாகவுமிருக்கலாம், நடுநிலையுள்ளதாகவுமிருக்கலாம். இரட்டைப் பிணைப்பு ஒரு கருக்கவர் கரணி, அதில்

$$OH^{\ominus} \quad Cl^{\ominus} \quad H_2O \quad R.OH \quad H_2C=CH_2 \quad H:\ddot{C}(H)(H):^{\ominus}$$

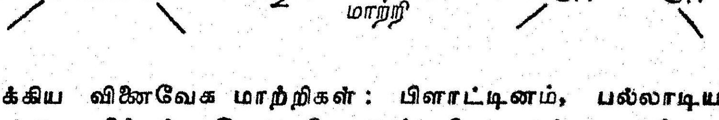
சில கருகவர் கரணிகள்

π எலெக்ட்ரானிருப்பதால், எலெக்ட்ரானை எப்பொழுதும் கொடுக்க தயாராகவிருக்கிறது. இதனால் அது எலெக்ட்ரான் கவர்கரணிகளுடன் வினைபுரிய தயாராகவிருக்கிறது. இதனால் ஏற்பட்ட முக்கிய கூட்டுவினைகளாவன :

(a) ஹைட்ரஜன் சேர்க்கை (b) ஹாலஜன் சேர்க்கை (c) ஹாலஜன் அமிலச்சேர்க்கை (d) ஹைப்போ ஹாலஸ் அமிலச்சேர்க்கை (e) சல்ஃபூரிக் அமிலச்சேர்க்கை.

3—5 (a) — ஹைட்ரஜன் சேர்க்கை

ஒலிஃபின்கள் பிறவி நிலை ஹைட்ரஜனுடன் (Nascent hydrogen) சேர்வதில்லை.



முக்கிய வினைவேக மாற்றிகள் : பிளாட்டினம், பல்லாடியம் அல்லது நிக்கல், இவைகளை நுண்ணிய தூள்களாக்கி தனி முறையில் தயாரிக்க வேண்டும்.

அலக்கீனை கரைசலாக்கிக் கொண்டு வினைவேக மாற்றியை சேர்த்து பிறகு 1லிருந்து 4 வா.ம.அ. வரையிலுள்ள ஹைட்ரஜன் ஜாடியுடன் இணைக்க வேண்டும். வினை பொருள்களை குலுக்கக் குலுக்க ஹைட்ரஜன் உறிஞ்சுவதை காணலாம். வினைவேக மாற்றியை நீக்கினுல் வினை ஏற்படுவதில்லை.

3 — 5 (b) ஹாலஜன் சேர்க்கை

குளோரின் அல்லது புரோமின் எத்திலீன் இரட்டைப் பிணைப்புடன் சேர்ந்து விசினல் (vicinal) டை ஹாலைடுவைத் தருகிறது. அடுத்தடுத்துள்ள கார்பனுடன் இரு ஹாலஜன்கள் சேர்ந்திருக்கும் ஹாலைடுவை விசினல் ஹாலைடு என்று அழைப்பர்.

$$CH_3\,CH = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3\,\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

(1,2—Dibromopropane)

1,2—டைபுரோமோபுரொப்பேன்

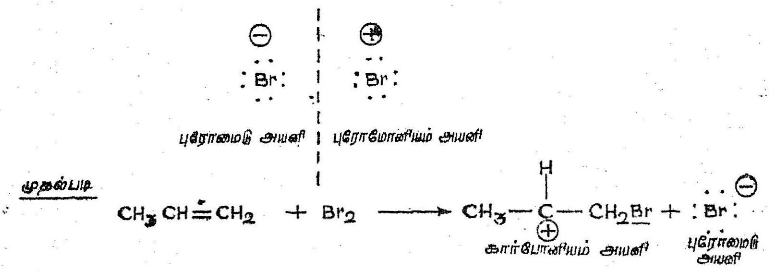
F_2 வை பயன் படுத்தினுல் மூலக்கூறு சிதைகிறது. விசினுல் டைஃபுளுரைடு கிடைப்பதில்லை. விசினல் டை அயோடைடு நிலையற்றது. திரும்பவும் அயோடினையும் இரட்டைப்பிணைப்பு சேர்மத்தையும் கொடுக்கிறது.

எடுத்துக்கொண்ட சேர்மம் அடைபட்டதா, அடைபடாததா (saturated or unsaturated) என்பதைக்காண, பிரோமினை கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு அல்லது கார்பன் டை சல்ஃபைடு கரைசலில் எடுத்துக்கொண்டு சேர்மத்துடன் சேர்த்து குலுக்கினுல் சிவப்பு நிறம்மாறி நிறமற்றதாகிவிடும். புரோமின் கரைசல் குறையளவில் இருத்தல் வேண்டும். இரட்டைப் பிணைப்பை சோதிக்கவும், முப்பிணைப்பை சோதிக்கவும் இச்சோதனை பயன்படுகிறது.

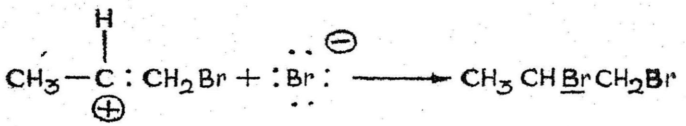
ஹாலஜன் சேர்க்கையின் வழிமுறை (mechanism)

ஹாலஜன் அணுக்கள் இரட்டைப் பிணைப்பில் சேரும் பொழுது ஒன்று பின்னுல் ஒன்று சேருவதாக கொள்ளப் படுகிறது.

புரோமோனியம் அயனி ஓலிஃபைனுடன் சேர்ந்துவிட்டது. கார்போனியம் அயனியும் புரோமைடு அயனியும் கிடைக்கிறது. இரண்டாவதுபடி இம்மாதிரி இருபடியில் வினை நடைபெறு



கிறது என்பதற்கு சான்றுண்டு. எதிலீனை, புரோமினும் சோடியம் குளோரைடுவும் சேர்ந்த கரைசலுடன், வினைபுரியச்



செய்தால் டை புரோமோ சேர்மமும், புரோமோ குளோரோ சேர்மமும் கிடைக்கிறது. புரோமின் சேர்க்கை இருபடியில்

$$2CH_2=CH_2+2Br_2+NaCl \rightarrow CH_2BrCH_2Br \times CH_2BrCH_2Cl + NaBr$$

நடந்தால் தான் இந்த இரு சேர்மங்களும் வினைபொருளாவது (product) சாத்தியமாகும்.

3—5(*c*) ஹாலஜன் அமிலச் சேர்க்கை

HX என்ற ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுவை (X என்பது F, Cl, Br அல்லது I) சீர்மையுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு சேர்மத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் மானோஹாலைடு கிடைக்கிறது.

$$RCH=CHR+HX \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH \times R$$

1- பியூட்டின் போன்ற சீர்மையற்ற அல்க்கீனுடன் வினைபுரியச் செய்தால் இருவித சேர்மங்கள் சாத்தியமாகும். ஆனால் ஒன்று தான் கிடைக்கிறது.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2 + HI \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I + CH_3CH_2 \cdot CHI \cdot CH_3$$

1-அயோடோ பியூட்டேன் (கிடைக்காதது)	2- அயோடோ பியூட்டேன் (கிடைப்பது)

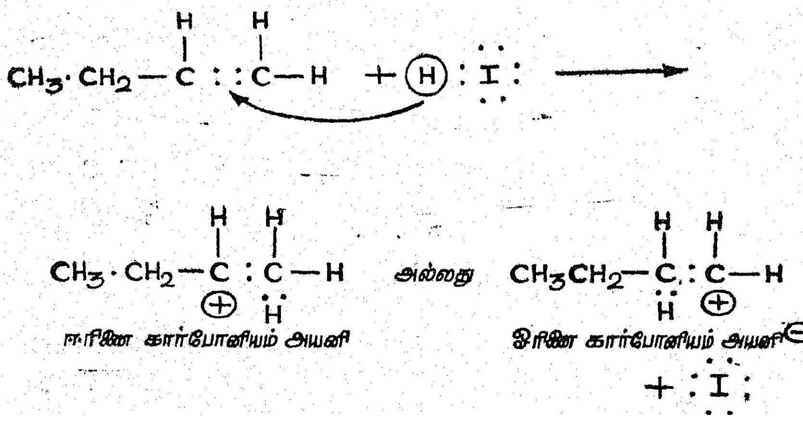
இம்மாதிரியே HIக்கு பதிலாக HCl, HBr பயன்படுத்தினுலும் ஒரே சேர்மம் தான் கிடைக்கிறது. கிடைப்பது 2- ஹாலோ பியூட்டேன்தான்.

HBr மாத்திரம் பர் ஆக்சைடு அல்லது ஒளியின் முன்னிலை யில் 1-புரோமோ பியூட்டேனை தருகிறது. இது எதிர்மாருனது. இதற்கு பர் ஆக்சைடு விளைவு எனப்பெயர் (வழிமுறையை கீழே காண்க)

மார்க்கௌனிகாவ் சேர்க்கையின் வழிமுறை

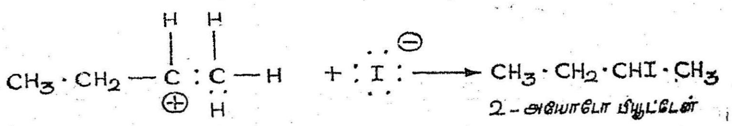
மேலே கூறப்பட்ட மேற்கோளில் 2- அயோடோ பியூட்டேன் மாத்திரம் கிடைப்பதை மார்க்கௌனிகோவ் (Markownikoff) என்ற ருஷ்ய விஞ்ஞானி ஒரு பொது விதியால் விளக்கினுர். இதற்கு மார்க்கௌனிகாவ் விதி எனப்பெயர். இவ் விதி :

''சீர்மையற்ற ஒளி.'.பினுடைய இரட்டை பிணைப்புடன் HX என்ற ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு சேரும்பொழுது, HXன் ஹைட்ரஜன் அதிக ஹைட்ரஜனைக் கொண்ட கார்பன் அணுவுடன் சேரும்''. எலெக்ட்ரான் கொள்கையின்படி இச்சேர்க்கையை கீழுள்ளவாறு விளக்கலாம்.



1-பியூட்டேன் HI உடன் சேரும்பொழுது, H1ன் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியான (electrophilic agent) ஹைட்ரஜன் அயனி கருகவர் கரணியான அல்க்கீனுடன் சேர்ந்து இருவித கார்போனியம் அயனியை விடுவிக்கலாம்.

ஈரிணை கார்போனியம் அயனி தோன்ற ஆற்றல் தேவை குறைவு, மேலும் இது நிலையுள்ளதாகையால், இவ்வயனியே தோன்றுகிறது. ஓரிணைக் கார்போனியம் அயனி தோன்றுவதில்லை.



பர் ஆக்சைடு விளைவின் வழிமுறை

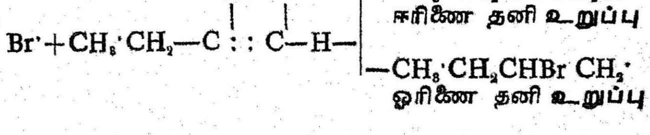
பர் ஆக்சைடு விளைவுக்கு மற்றொரு பெயர் எதிர் மார்க்கௌனிகாவ் சேர்க்கை (antimarkounikov addition) யாகும்; இதை 1933-ஆம் ஆண்டில் எம். காராச் (M. Kharasch) என்பவரும் எஃப்மேயோ (F. Mayo) என்பவரும் முதலில் கண்டறிந்தனர். இவ்வினைக்கு வேண்டியது புறஊதா ஒளி அல்லது ஆக்ஸிஜன் அல்லது ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவாகும். இதன் முன்னிலையில் ஆல்க்கீனும் ஹைட்ரஜன் புரோமைடுவும் வினை புரியும்பொழுது பர் ஆக்சைடு விளைவு ஏற்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவும், ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவும் பர் ஆக்சைடு விளைவை கொடுப்பதில்லை. இதன் வழிமுறையில் (mechanism) தனி உறுப்புகள் (free radicals) சம்பந்தப்படுகின்றன.

$$RO:OR \longrightarrow 2\,RO.$$

பர்ஆக்சைடு தனி உறுப்பு

$$RO^{\cdot} + H\,Br \longrightarrow RO:H + Br.$$

சங்கிலித் தொடர் வினை :



ஈரிணை உறுப்பு நிலையுள்ளதாகையால் அதுவே தோன்றுகிறது.

$$CH_3CH_2CH\cdot CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_2CH_2CH_2CH_2Br + Br$$

1- புரோமொ பியூட்டேன்

3-5(*d*) ஹைபோஹாலஸ் அமிலச்சேர்க்கை

அல்க்கீன் நீரின் முன்னிலையில் ஹாலஜனுடன் சேர்ந்து ஹாலோ ஹைட்ரினை I கொடுக்கிறது. ஹாலோ ஹைட்ரினுடன் டை ஹாலஜன் வழிபொருளும் II கிடைக்கிறது.

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + Br_2 + H_2O \longrightarrow \overset{\text{I}}{(CH_3)_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}}$$

ஐசோபியூட்டிலீன்

1-புரொமோ — 2-மெத்தில் 2-பிரொப்பனுல்

(1-Bromo-2-methyl-2-propanol)

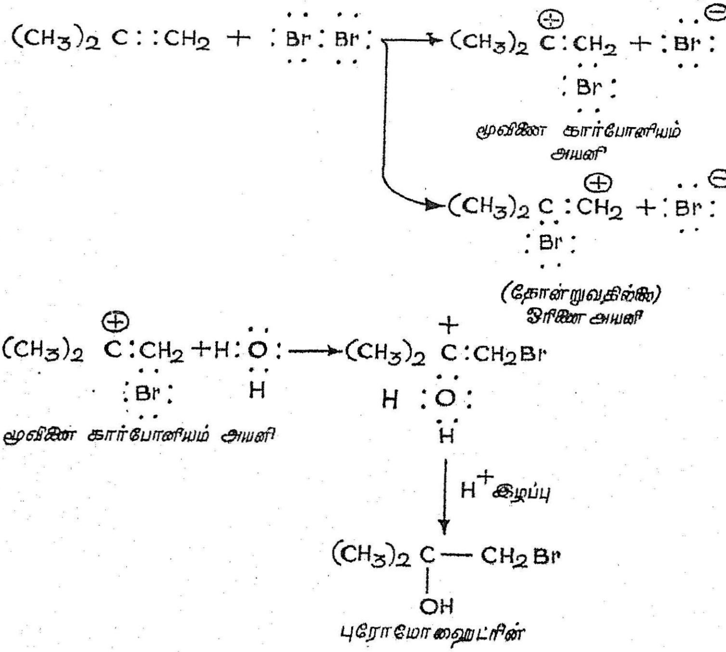
$$+\overset{\text{II}}{(CH_3)_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}} + HBr$$

1, 2 - டைபுரோமோ- 2 -மெத்தில் புரோப்பேன்.

மேலேயுள்ள ஹாலோ ஹைட்ரின் I ஒரு புரோமோ ஹைட்ரின் ஆகும்.

வழிமுறை

புரோமினின் புரோமோனியம் அயனி $(: \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}})$ இரட்டை பிணைப்பை நாடிச் சென்று சேர்க்கையுற்று நிலைத்தன்மையுள்ள மூவிணை கார்போனியம் அயனியை கொடுக்கிறது. ஓரிணை கார்போனியப் அயனி விளைவதில்லை. மூவிணை கார்போனியம் அயனியுடன் பிறகு நீரின் கருகவர் ஆக்சிஜன் சேர்ந்து ஒரு புரொட்டான் நீக்கப்படுவதால் புரோமே ஹைட்ரின் கிடைக்கப்பெறுகிறது.



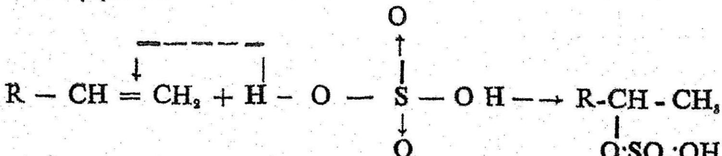
3-5 (*e*) சல்ஃபூரிக் அமிலச் சேர்க்கை

ஒலிஃபின்கள் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து அல்க்கைல் ஹைட்ரஜன் சல்பேட்டு சேர்மத்தை கொடுக்கின்றன. இச் சல்ஃபேட்டு சேர்மம் நீரால் பகுக்கப்பட்டு ஆல்கஹாலை கொடுக்கிறது. இம்முறை ஈரிணை, மூவிணை ஆல்கஹால்களை தயாரிக்க பெரிதும் பயன்படுகிறது.

இக்கூட்டின் வழிமுறை ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு X கூட்டின் வழி முறைக்கு ஒப்பானது. இது அயனிக் கூட்டு முறையேயாகும். மார்க்கௌனிகாஃப்விதி முற்றிலும் பின்பற்றப்படுகிறது.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3{\cdot}CH_2O{\cdot}SO_3H$$

எத்திலீன்



அல்க்கைல் ஹைட்ரஜன் சல்பேட்டு

3-6 ஒலிஃபினில் ஆக்சிஜனேற்றம்

ஆக்சிஜன் ஏற்றக்கரணிகள் (oxidising agent) யாவும் எலெக்ட்ரானை தன்னிடம் குறைந்திருப்பவையாதலால், எலெக்ட்ரானை கவரும் தன்மையுடையவை, அல்க்கீன் இரட்டைப் பிணைப்பு தன்னிடையே அதிக எலெக்ட்ரானை கொண்டவையாதலால் கருகவர் தன்மையுடையவை. ஆகையால் இரட்டைப் பிணைப்புகள் சுலபமாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யக்கூடியவைகள். முக்கிய ஆக்சிஜனேற்ற வினைகளாவன — (*a*) எரிதல் (*b*) பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் (*c*) ஓசோன் பகுப்பு முறை (ozonolysis) (*d*) ஈப்பாக்சிஜனேற்றம் (epoxidation)

3-6 (a). எரிதல் (combustion)

அல்க்கீன்கள் காற்றில் பிரகாசமான சுடருடன் எரிகின்றன. அல்க்கேனைவிட அதிக சதவிகிதத்தில் கார்பன் இருப்பதால் கார்பன் தூள்கள் சூடாகி பிரகாசமாக எரிகிறது.

$$2CnH_2n + 3nO_2 \rightarrow 2nCO_2 + 2nH_2O$$

3-6 (*b*) பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம்

அடைபடாத சேர்மங்களுக்கான பெயர் சோதனை இவ்வினையை பொருத்ததேயாகும் (3 — 1 (b) யை பார்க்க).

அல்க்கீனுடன் குளிர்ந்த, நீர்த்த, நடுநிலையாக்கப்பட்ட, பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு நீர்க்கரைசலை வினைபுரியச் செய்தால் இரட்டைப் பிணைப்புக்கு இருபக்கத்திலும் இரு—OH தொகுதிகள் தோன்றி விசினல் கிளைகால் (vicinal glycol) கிடைக்கிறது

$$CH_3\,CH{=}CH\,CH_3 + H_2O + [O] \xrightarrow[\text{கரைசல்}]{\text{நீர்த்த } KMnO_4} \underset{\displaystyle OH}{CH_3\,\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}\,CH_3}$$

ஒரு விசினல் கிளைகால்

அல்க்கீனை சூடான அடர் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மூலக்கூறு இரட்டைப் பிணைப்பிடம் பிளந்து இரு சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன. எத்திலீன் பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருக்கும் ஒவ்வொரு கார்பனும்

C=O தொகுதியாக மாறுகிறது. அத்துடன் Hம் இருந்தால் —COOH ஆகமாறுகிறது. காரக்கரைசலாக இருந்தால் உப்பாக கிடைக்கிறது.

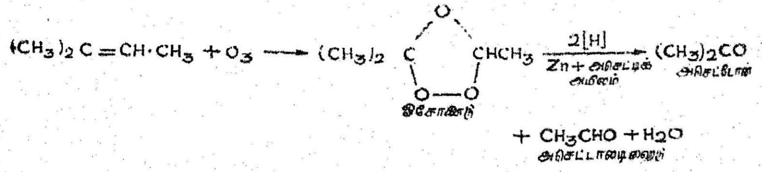
$$(CH_3)_2\,C=CH\,CH_3 + 3O + \overset{\ominus}{OH} \xrightarrow{\text{சூடான அடர்}} (CH_3)_2\,CO + CH_3\,\overset{\ominus}{COO} + H_2O$$

2—மெத்தில்—2—பியூட்டீன் | $KMnO_4$ கரைசல் | அசெட்டோன் | அசெட்டேட்டு

இம்முறை இரட்டைப் பிணைப்பின் இடத்தை சரிவர காட்டுவது போல் தோன்றினாலும், வினையானது காரக்கரைசலில் நடைபெறுவதால் இரட்டைப்பிணைப்பு சிலசமயங்களில் இடம் மாறுகிறது (migrates). ஆகையால் இதைவிட ஓசோன் பகுப்பு முறையே இரட்டை பிணைப்பின் இடத்தை கண்டுபிடிக்க பெருதும் பயன்படுகிறது.

3—6 (c)—ஓசோன் பகுப்புமுறை (Ozonolysis)

ஓசோன் என்பது ஆக்சிஜனின் புறவேற்றுமை உருவம். ஆக்சிஜன் வாயுவை குறைந்த வெப்ப நிலையில் அதி மின்னழுத்தபுலத்தின் (High voltage field) வழியே செத்தினால் 6 விலுருந்து 15 சதவிகித ஓசோன் கிடைக்கிறது. அல்க்கீனுடன் ஓசோன் வினைபுரிந்து ஓசோனைடுவை (ozonide) கொடுக்கிறது. ஓசோனைடுவை பிரித்தெடுப்பதில்லை. சில பிரித்து தனித்தெடுத்தால் வெடிக்கும் தன்மையுடையவை. வினைக்கலவையிலேயே பிரித்தெடுக்காமல் வைத்துக்கொண்டு, ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியுடன் வினை புரியச்செய்தால் ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் கிடைக்கின்றன. இதிலிருந்து இரட்டைப் பிணைப்பின் இடைத்தை சரிவர கண்டுபிடிக்கலாம். பயன்படும் ஒடுக்கிகள் :- Zn + அசெடிக்அமிலம் அல்லது ஹைட்ரஜனும் வினைவேக மாற்றியும்.

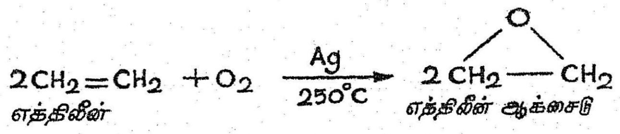


3—6 (d) ஈப்பாக்சிஜனேற்றம் (Epoxidation)

அல்க்கீன்கள் பர் ஆக்சி அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து ஈப்பாக்சைடுகளை கொடுக்கின்றன.

O ‖ CH_3 COOH	O ‖ C_6H_5 COOH
பர் ஆக்சி அசெட்டிக் அமிலம்	பர் ஆக்சி பென்சாயிக் அமிலம்
(Peroxy acetic acid)	(Peroxy benzoic acid)

ஈப்பாக்சைடுகள் மூன்று உறுப்பு வளையங்கள் உடையவை. அவைகளில் ஒரு உறுப்பு ஆக்சிஜனாகும்.



எத்திலீன் ஆக்சைடு அதிகமாக பயன்படும் ஈப்பாக்சைடுகளில் ஒன்றாகும்.

3—7. ஹாலஜன் பதிலீட்டு வினைகள் (Substitution reaction)

(i) ஒலிஃபின்களை உயர்வெப்பநிலையில் குளோரினேற்றம் செய்தால் குளோரின் பதிலீட்டு வினைபொருள்கள் கிடைக்கின்றன.

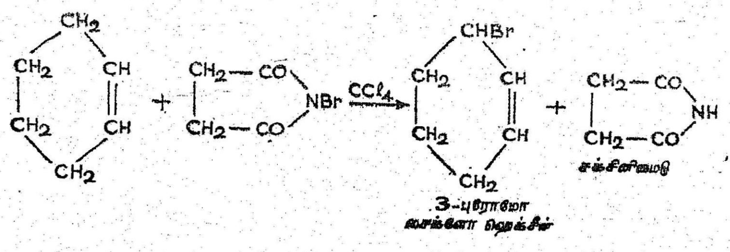
$$CH_2 = CH\,CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2 = CHCH_2\,Cl$$

புரொப்பிலீன் அல்லைல் குளோரைடு

(ii) சிக்ளர்வினை (Liegler reaction)

இதில் N—புரோமோ சக்கினமைடுவின் உதவியால் இரட்டைப் பிணைப்புக்கு ∝—இடத்தில் புரோமின் அணு புகுத்தப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் அணுபதிலீடு செய்யப்படுகிறது.

ஒலிஃபினும், N—புரோமோ சக்சினமைடுவின் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு கரைசலும் சேர்த்து சூடுபடுத்தப்படுகிறது.



3—8. ஐசோமர் ஆதல் (Isomerisation)

ஒலிஃபின்களை 500–700°C-க்கு சூடுபடுத்தினாலோ அல்லது 200—300°C அளவில் வினைவேக மாற்றிகளுடன் (உதாரணம் அலுமினியம் சல்பேட்டு) சூடுபடுத்தினாலோ, இரட்டைப் பிணைப்பு இடம்விட்டு இடம் மாறுகிறது. இம்மாற்றம் சங்கிலித் தொடரின் மத்தியை நோக்கி இருக்கிறது. சிலசமயம் மெத்தில் தொகுதியும் இடம்மாறுகிறது.

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH = CH_2 \xrightarrow{700°C} CH_3\,CH_2\,CH = CH\,CH_3$$

$$CH_3\,CH_2\,CH = CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2\,C = CH_2$$

3—9. ஒலிஃபினின் பொதுப்பண்புகள்

முதல் நான்கு ஒலிஃபின்களும் வாயுக்கள் கார்பனின் எண்ணிக்கை அதிகமாக அதிகமாக நீர்ம நிலையையும் திட நிலையையும் அடைகின்றன. ஒலிஃபின்கள் நீரில் கரைவதில்லை. ஆல்கஹால், ஈதர் முதலியவைகளில் கரையும். ஒலிஃபீன்களை வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்த்து பாரஃபின்களாக மாற்றலாம். சில அல்க்கீன்களின் பௌதிக மாறிலிகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

ஒலிஃபின்	உருகு நிலை O°C	கொதி நிலை O°C	நீர்ம அடர்த்தி	எரிவெப்பம் கி. காலரி மோல்
எத்திலீன்	—169.4	—103.8	0.566	337.28
புரொப்பிலீன்	—185.2	— 4.7	0.609	491.82
1—பியூட்டீன்	— —	— 6.3	0.625	649.66
2—பியூட்டீன்	—127	+ 1.4	0.630	638.2
ஐசோபியூட்டிலீன்	—140.7	— 6.9	0.594	647.2
1—பென்டீன்	—138	30.1	0.641	806.78
1—ஹெக்சீன்	—141	64.1	0.673	963.9

வினாக்கள்

(1) கீழ்க்கண்ட சேர்மங்களை சமமூலக்கூறு அளவில் வினை புரியச் செய்தால் வினைபொருள்கள் யாவை?

(a) 1-பியூட்டீனும் HBrம்

(b) 2-பியூட்டீனும் HBrம்

(c) 2-பியூட்டீனும் புரோனும்

(d) புரொப்பிலீனும் ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலமும்

(e) ஐசோபியூட்டிலீனும் HC-ம்

(2) மார்க்கௌனி கஃப் விதி என்ருல் என்ன? அது எத்தலீன், 1-பியூட்டீன், 2-பியூட்டீன், 2,3-டைமெத்தில் 2-பியூட்டீனுக்கு பொருந்துமா?

(3) கீழுள்ளவைகளை எப்படி தயாரிப்பது?

(a) ஈத்தேனிலிருந்து எத்திலீன்

(b) புரொப்பிலீனிலிருந்து புரொப்பேன்

(c) 2-புரோமோ புரோப்பேனிலிருந்து 1, 2-டைகுளோரோப்பேன்.

(d) 1-புரோமோ பியூட்டேனிலிருந்து 1-குளோரோ-2-பியூட்டேனல்

4. அடைபடாத சேர்மம் என்ருல் என்ன? அதற்கு சோதனை என்ன? அதன் முக்கிய வினைகள் யாவை?

5. புரொப்பிலீன் (a) புரோமின் (b) ஹைட்ரஜன் புரோமைடு (c) சல்ஃபூரிக் அமிலம் — முதலியவைகளுடன் எப்படி வினைபுரிகிறது. அவைகளின் வழிமுறைகளை விளக்குக.

6. பர் ஆக்சைடு விளைவு என்பது என்ன? அதன் வழிமுறை என்ன?

7. பெயரிடுக:

(i) $CH_3-CH_2-C=CH_2$
$\qquad\qquad\quad CH_3$

(ii) $(CH_3)_2CH-CH=CH\cdot CH_3$

(iii) $CH_3-C_1=C(CH_3)_2$
$\qquad\quad C_2H_5$

4. அல்க்கைன் அல்லது அசெட்டிலீன்கள்

(Alkynes or Acetylenes)

இப்படி வரிசை ஹைட்ரோகார்பன்கள் C_nH_{2n-2} என்ற பொது வாய்பாட்டை உடையவை. இரு கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே ஒரு முப்பிணைப்பு உள்ளது. இது ஒரு சமவலுப் பிணைப்பு (covalent bond) சேர்மம் இவ்வரிசையில் முதல் மூன்று முக்கிய சேர்மங்கள் : எத்தைன் (ethyne) அல்லது அசெட்டிலீன் (acetyline); புரொப்பைன் (propyne) அல்லது மெத்தில் அசெட்டிலீன் (methyl acetylene); 1-பியூட்டைன் (1-butyne) அல்லது எத்தில் அசெட்டிலீன் (ethyl acetylene).

$CH \equiv CH$	$CH_3 - C \equiv CH$	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$
அசெட்டிலீன்	மெத்தில் அசெட்டிலீன்	எத்தில் அசெட்டிலீன்

4-1. *அல்க்கைன் தயாரிப்பு முறைகள்*

(a) இரண்டு அடுத்தடுத்துள்ள தெவிட்டிய கார்பன் அணுக்களிடமிருந்து நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை விலக்கி விட்டால் முப்பிணைப்பு கிடைக்கும். விசினல் அல்லது ஜெமினல் (geminal) டை ஹாலைடுகளுடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசல் வினை புரியச் செய்வித்தால் இரு ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் நீக்கப்பட்டு ஒரு முப்பிணைப்பு கிடைக்கும். ஜெமினல் டை ஹாலைடு என்பது ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இரு ஹாலஜன் அணுக்கள் சேர்ந்திருப்பதாகும்.

$$CH_3\,CHBr\cdot CH_2Br \xrightarrow[KOH]{C_2H_5OH} CH_3\cdot CH \equiv CH$$

விசினல் டை புரோமைடு   மெத்தில் அசெட்டிலீன்

$$\underset{\text{ஜெமினல் டை புரோமைடு}\atop\text{1, 1-டை புரோமோ புரொப்பேன்}}{CH_3 \cdot CH_2CH\,Br_2} + 2\,KOH \xrightarrow{\text{ஆல்கஹால்}\atop\text{கரைசல்}} CH_3 \cdot C \equiv CH + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் ஆல்கஹால் கரைசலுக்கு பதிலாக சோடியம் அமைடுவை (sodium amide) ஹைட்ரோ கார்பன் கரைசலில் உயர் வெப்ப நிலையில் பயன் படுத்தலாம்.

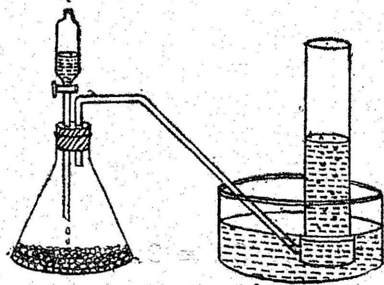
பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவை பயன்படுத்தும் பொழுது முப்பிணைப்பு மூலக்கூறுவின் மத்தியை நோக்கி நகருகிறது. சோடியம் அமைடுவை பயன்படுத்தினல் மூலக்கூறுவின் நுனிக்கு முப்பிணைப்பு நகருகிறது. இதனல் முப்பிணைப்பின் இடம் சில சமயம் மாற்றமடைகிறது.

(b) டெட்ரா ஹாலைடுகளின் (tetrahalides) ஆவியை குழாயில் வைக்கப்பட்டுள்ள சூடுபடுத்தப்பட்ட சின்க் சிறுமணிகளின் (granules) வழியே கடத்தினல் சின்க் ஹாலைடுகள் விளைந்து, அசெட்டிலீன் ஆவி வெளிவருகிறது.

$$\underset{\text{1, 1, 2, 2-டெட்ரா}\atop\text{புரோமோ ஈதேன்}}{CHBr_2 - CHBr_2} + 2\,Zn \longrightarrow CH \equiv CH + 2\,ZnBr_2$$

(c) கால்சியம் கர்ர்பைடுவை நீருடன் வினை புரியச் செய்து அசெட்டிலீனைப் பெறலாம். கால்சியம் கார்பைடுவைப் பெற கால்சியம் ஆக்சைடுவை கல்கரியுடன் (coke) சேர்த்து 2500—3000°C-ல் மின்னுலையில் சூடுபடுத்த வேண்டும்.

$$CaO + 3\,C \longrightarrow CaC_2 + CO$$


4—1. அசெட்டிலின் தயாரிப்பு

குடுவையில் கால்சியம் கார்பைடு துண்டுகளை மணலுடன் கலந்து வைக்கப்பட்டுள்ளது. சொட்டு புனலிலிருந்து (படம் 4–1) நீர் சொட்டு சொட்டாக விடப்படுகிறது. வெளிவிடப்பட்ட அசெட்டிலீன் வாயு நீரின் மேல் சேகரிக்கப்படுகிறது.

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

கால்சியம் கார்பைடு அசெட்டிலீன்
(calcium carbide)

வெளிவரும் வாயுவை காப்பர் சல்பேட்டுவின் அமிலக் கரைசல் வழியாக செலுத்தினால் H_2Sம், NH_3 நீக்கப்பட்டு தூய்மையான அசெட்டிலீன் கிடைக்கும். இம்முறையை கார்பனிலிருந்து அசெட்டிலீன் தொகுக்கப்படுவதாக கொள்ளலாம்.

(d) இயற்கை வாயுவை 0·1 — 0·01 விநாடிக்கு 1400° — 1600°C வெப்ப நிலைக்கு கொண்டுவந்து பிறகு திடீரென நீரைத் தெளித்துக்குளிர வைத்தால் அசெட்டிலீன் கிடைக்கிறது. இம்முறையை U.S.A. பெரிதும் பயன்படுத்துகிறது.

$$2\,CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3\,H_2 - 95{\cdot}5\ Kcal.$$

(e) ஹைட்ரஜன் வாயுவில் இரண்டு கார்பன் மின்முனைகளிடையே மின் பிறையை (electric arc) பாய்ச்சினால் அசெட்டிலீன் கிடைக்கிறது. 2500°C-ல் விளைச்சல் 3·7 சதவிகிதமேயாகும்.

$$2\,C + H_2 \longrightarrow C_2H_2 - 55{\cdot}8\ K\,cal.$$

(f) பொட்டாசியம் ஃபியூமரேட்டு (potassium fumarate) அல்லது பொட்டாசியம் மலியேட்டுவின் (pottassium maleate) அடர்ந்த நீர்க்கரைசலை, மின்னால் பகுத்தால், நேர் மின்முனையில் அசெட்டிலீன் வெளிவருகிறது.

$$\begin{array}{l} KOOC - C - H \\ \qquad\quad\;\, \| \\ \quad\;\; H - C - COOK \end{array} \longrightarrow CH \equiv CH + 2\,CO_2 + 2\,K$$

பொட்டசியம் ஃபியூமரேட்டு

(g) அயோடோபார்ம் (CHI_3) சேர்மத்தை வெள்ளித் தூளுடன் சூடுபடுத்தினால் அசெட்டிலீன் கிடைக்கிறது.

$$2\,CHI_3 + 6\,Ag \longrightarrow 6\,AgI + C_2H_2$$

அயோடோஃபார்ம்
(Iodoform)

4-2. அல்க்கைனின் பண்புகள்

அசெட்டிலீன் ஒரு நிறமற்ற வாயு. தூய்மையாக விருக்கும் பொழுது இனிமையான மணமுள்ளது. 2 வா. ம. அ. க்குமேல் வெடிக்கும் தன்மையது. அசெட்டோன் நீர்மம், தன் அளவில் 300 மடங்கை, 12 வா.ம.அ. ல் 150°C ல் தன்னிடத்தே கரைவிக்கிறது. அசெட்டிலீனை எஃகு சிலிண்டரில் அசெட்டோனில் நனைக்கப்பட்ட நுண் துளை மலிந்த கல்நார் அல்லது உருக்குக் கல்லின் உதவியால் சேகரித்து வைக்கின்றனர்.

நிலக்கரி வாயுவைவிட 15 மடங்கு பிரகாசமாய் எரியும். ஆக்சிஜனில் எரியும் பொழுது சுமார் 3500°C வெப்ப நிலையை அடைகிறது. இந்த வெப்ப நிலையில் எல்லா உலோகங்களும் உருகும். இதனால் உலோகங்களை வெட்டவும் உருக்கி சேர்க்க

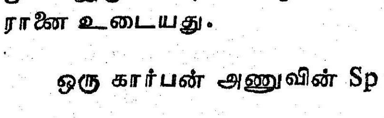
$$2\,C_2H_2 + 5O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 620\text{ K cal}$$

வும் ஆக்சி-அசெட்டிலீன் ஊது குழாய் (oxy-acetylene blow pipe) பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆக்ஸிஜனை மட்டுப்படுத்தி, உருக்கும்பொழுதே, கார்பன் மானாக்சைடுவை தோன்றச் செய்து ஆக்சைடு ஏடுபடியாமல் தடுக்கலாம். எத்திலீனைப் போன்று அசெட்டிலீனும் பழங்களை பழுக்கச் செய்ய பயன்படுகிறது.

4-3. அல்க்கைனின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

மூலக் கூறு ஆர்பிட்டல் விளக்கத்தின்படி, அசெட்டிலீனிலுள்ள ஒவ்வொரு கார்பனைச் சுற்றியுள்ள நான்கு எலெக்ட்ரான்களும், இரண்டு Sp கலப்பு அணு ஆர்பிட்டல்களிலும் (hybrid atomic orbital) இரண்டு P (P_yம் P_zம்) ஆர்பிட்டல்களிலும் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு ஆர்பிட்டலும் ஒரு எலெக்ட்ரானை உடையது.

ஒரு கார்பன் அணுவின் Sp ஆர்பிட்டலும் மற்றொரு கார்பன் அணுவின் Sp ஆர்பிட்டலும் சேர்ந்து இரு கார்பன் அணுக்களின் இடையே σ-பிணைப்பை தோற்றுவிக்கிறது. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவின் மற்றொரு Sp ஆர்பிட்டலும் ஹைட்ரஜன் அணுவின் S-ஆர்பிட்டலும் சேர்ந்து C—Hன் σ-பிணைப்பை (sigma bond) கொடுக்கிறது.



4-2. அசெட்டிலுனின் σ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல்

எஞ்சியிருப்பது ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவின் 2 P_y, 2 P_z ஆர்பிட்டல்களாகும். மொத்த எலெக்ட்ரான் இரு கார்பன் அணுவையும் சேர்த்து 4 எலெக்ட்ரான்கள். P_yம் P_zம் ஒன்றுக்கொன்று 90°ல் உள்ளவை. கூறப்பட்ட P அணு ஆர்பிட்டல்கள் யாவும் சேர்ந்து அசெட்டிலீனின் π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலை கொடுக்கின்றன. இது (படம் 4-2) சிலிண்டர் வடிவில் இருக்கிறது. படத்தில் H—C..C—H என்ற நேர்கோடு σ-பிணைப்புகளை காட்டுகிறது, இதனால் அசெட்டிலீன் ஒரு நெடுக்கை (linear) மூலக்கூறாகும். ஆகையால் கார்பன்—கார்பன் இரட்டை பிணைப்பிலிருப்பதுபோல் வடிவ ஐசோமெரிசம் இங்கு கிடையாது. கார்பன்—கார்பன் முப்பிணைப்பின் இடைத் தூரம் 1·20A°; இரட்டை பிணைப்பின் இடை தூரம் 1·34A°; ஒற்றை பிணைப்பின் இடை தூரம் 1·54A° ஆகும்.

கார்பன்—கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பு கருக்கவர் தன்மையதலால் எளிதில் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகளுடன் வினை புரிந்ததை கண்டோம் ஆனால் கார்பன்—கார்பன் முப்பிணைப்பு எதிர்பார்த்தைவிட குறைந்த அளவில் கருக்கவர் தன்மையுடையதாகவுள்ளது. ஆகையால் அது எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகளுடன் (electrophilic agents) குறைந்த கிளர்வு நிலையிலே வினை புரிகிறது. ஆனால் கருகவர் கரணிகளுடன் (nucleophilic agents) இரட்டைப் பிணைப்பைவிட அதிக கிளர்வு நிலையிலே வினை புரிகிறது.

4·4. *அல்க்கைனில் பெயரிடுதல்* (nomenclature)

சாதாரண அல்க்கைன் மூலக்கூறுகளை குறிக்கும்பொழுது அசெட்டிலீனுக்கும், எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்திற்குமுள்ள சார்பு உணர்த்தப்படுகிறது. உதாரணங்களை கீழே காண்க.

$CH_3C{\equiv}CH$ மெத்தில் அசெட்டிலீன்	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$ வயனைல் அசெட்டிலின்	$CH_3C{\equiv}C{\cdot}CH_3$ டை மெத்தில் அசெட்டிலீன்

I UPAC முறையில் முப்பிணைப்பை 'அயின்' (—yne) என்ற பிற்சேர்க்கையால் (suffix) உணர்த்தப்படுகிறது. சேர்மத்திலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணை இரட்டைப்பிணைப்பு சேர்மத்திலிருப்பதுபோல்தான் கொடுக்க வேண்டும். இரு முப்பிணைப்பு இருந்தால்'—எடைஅயின்' (—adiyene) என்றும், மூன்று முப்பிணைப்பு இருந்தால் '—எடிரைஅயின்' (—atriyene) என்றும் எழுதுதல் வேண்டும்.

$$HC \equiv C-C \equiv CH$$
$$\ \ 4 \quad\ 3 \quad 2 \quad 1$$

1,3—பியூட்டாடை அயின்
(1,3—Butadiyne)

சேர்மத்தில் இரட்டைப்பிணைப்பு இருந்து, மும்பிணைப்பும் இருந்தால் அயின் என்ற பிற்சேர்க்கைக்கு முன் 'ஈன்' (-ene) என்ற பிற்சேர்க்கையை எழுதவேண்டும். இரட்டைப் பிணைப்பின் இடத்தின் எண் மூல ஹைட்ரோக் கார்பன் பெயரின் முன்னிருக்கும் முப்பிணைப்பின் இடத்தின் எண் 'ஈன்'க்கும் 'அயின்'க்கும் நடுவிலிருக்கும். உதாரணத்தைக் கீழே காண்க.

$$CH_2 = CH-C \equiv CH$$
$$1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

1—பியூட்டின்—3—அயின்
(1—Buten—3—yne)

$$HC \equiv C-CH = CH-C \equiv CH$$
$$6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1$$

3—ஹெக்சீன்—1,5—டைஅயின்
(3—Hexene—1,5—diyne)

4—5 அல்க்கைனின் கூட்டு வினைகள் (addition reactions)

(a) *ஹைட்ரஜனேற்றம்* அல்க்கைன் நுண்ணிய பிளாட்டினம் தூள்கள், அல்லது பல்லாடியம் தூள்கள், அல்லது ரானே நிக்கல் (Raney nickel) முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனுடன் கூடுகிறது. அல்க்கீன் வழியாக அல்க்கேனை கொடுக்கிறது.

$$\underset{\text{அசெட்டிலீன்}}{C_2H_2} \xrightarrow[\text{pt அல்லது Ni}]{H_2} \underset{\text{எத்திலீன்}}{C_2H_4} \xrightarrow[\text{pt அல்லது Ni}]{H_2} \underset{\text{ஈத்தேன்}}{C_2H_6}$$

ஹைட்ரஜன் பகுதி ஏற்றத்தால் அல்க்கீன்களை சுலபமாக அல்க்கைன்களிலிருந்து தயாரிக்கலாம். இம்மாதிரி கிடைக்கப் பெற்ற அல்க்கீன்கள் சில சிஸ் உருவ அமைப்பையுடையவை (cis—configuration). சோடியம் அல்லது லித்தியத்தை அமோனியா நீர்மத்துடன் ஒடுக்கியாக பயன் படுத்தினால் டிரான்ஸ்—ஒலிஃபின் கிடைக்கிறது.

(b) *ஹாலஜன் கூட்டு*

முப்பிணைப்பு இரட்டைப் பிணைப்பைவிட குறைந்த கருகவர் தன்மையுடையதாகவிருப்பதால், இரண்டு பிணைப்புகளும் ஒரு சேர்மத்திலிருந்தால் புரோமினை இரட்டைப்பிணைப்புடன் மாத்திரம் சேரச்செய்யலாம்.

$$CH_2=CH\cdot CH_2C\equiv CH+Br_2 \xrightarrow[-20^\circ C]{CCl_4} CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2C\equiv CH \quad 90\%$$

$FeCl_3$ போன்ற வினைவேகமாற்றி முப்பிணைப்புடன் புரோமின் அல்லது குளோரின் கூட்டுவினையை துரிதமாக்குகிறது.

அசெட்டிலீனும் குளோரினும் அறைவெப்ப நிலையில் சூரிய ஒளியில் வெடிச்சத்தத்துடன் சேருகிறது.

$$C_2H_2+Cl_2 \longrightarrow 2HCl+2C$$

$$CH\equiv CH+2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2-CHCl_2$$

கீசல் கூர் (Kieselguhr) அல்லது கரைப்பானின் முன்னிலையில் மங்கலான வெளிச்சத்தில் அசெட்டிலீன் டெட்ராகுளோரைடு ($C_2H_2Cl_4$) கிடைக்கிறது. இதை வெஸ்ட்ரான் (Westron) என்று கூறுவர். இது தீப்பிடிக்காதது. ரப்பர், வார்னிஷ், கொழுப்பு முதலியவைகளுக்கு கரைப்பானாக உதவுகிறது. இது ஒரு பூச்சி கொல்லி. வெஸ்ட்ரானை பேரியம் குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் டிரைகுளோரோ எத்திலீன் கிடைக்கிறது. இதை வெஸ்ட்ரோசால் (Westrosol) என அழைப்பது வழக்கம். இதை விதையிலிருந்து எண்ணை எடுக்கவும், துணியை உலர்ந்த நிலையில் அழுக்கைப் போக்கவும் பயன்படுத்துகிறார்கள். இதன் வாய்பாடு $CCl_2=CHCl$.

புரோமினானது குளோரினைவிட மெதுவாக வினைபுரிகிறது.

$$\underset{\text{அசெட்டிலீன்}}{HC\equiv CH} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{அசெட்டிலீன் டைபுரோமைடு}}{BrHC=CHBr} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{அசெட்டிலீன் டெட்ரா புரோமைடு}}{CHBr_2-CHBr_2}$$

(c) *ஹாலஜன் அமிலக் கூட்டு*

அசெட்டிலீன் ஹைட்ரோ புரோமிக் அமிலத்துடன் கூட்டு சேர்ந்து முதலில் வயனைல் புரோமைடும், பிறகு எத்திலிடின் புரோமைடும் கொடுக்கிறது. மெர்குரிக் ஹாலைடு வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுகிறது, ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்துடனும் இம்மாதிரியே வினைபொருள் கிடைக்கப்பெறுகிறது.

$$CH\equiv CH+HBr \longrightarrow \underset{\text{வயனைல் புரோமைடு}}{CH_2=CHBr}$$

$$CH_2=CHBr+HBr \longrightarrow \underset{\text{எத்திலிடின் புரோமைடு}}{CH_3CHBr_2}$$

இரண்டாவது படியில் மார்க்கௌனிகாஃப் விதி பின்பற்றப் படுகிறது. வயனைல் குளோரைடு, பலபடி (polymer) பிளாஸ்டிக் செய்ய பெரிதும் பயன்படுகிறது. வியாபாரத் துறையில் PVC என்பது பாலிவயனைல் குளோரைடுவாகும். ஆகையால் HClயை அசெட்டிலீனுடன் கூடச்செய்வது முக்கியமானதொரு வினையாகும்.

$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow[160^\circ - 250^\circ C]{HgCl_2} H_2C = CHCl$$

வயனைல் குளோரைடு

முப்பிணைப்பை விட வயனைல் குளோரைடுவானது குறைந்த கருகவர் கரணியாதலால் மேலும் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு கூடாமல் சுலபமாகத் தடுக்கலாம்.

(d) *நீருடன் கூட்டு*

நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ள மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டுவின் முன்னிலையில், அசெட்டிலீன் நீருடன் சேர்ந்து அசெட்டால் டிஹைடுவை தருகிறது

$$HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow[75^\circ C]{HgSO_4 + 20\%\ H_2SO_4} \left[\begin{array}{c} CH_2 = CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad OH \end{array} \right] \longrightarrow \begin{array}{c} \quad\quad H \\ \quad\quad | \\ CH_3\ C = O \end{array}$$

வயனைல் ஆல்கஹால்

அசெட்டால் டிஹைடு (acetaldehyde)

வயனைல் ஆல்கஹாலை பிரித்தெடுக்க முடியாது.

இரட்டைப் பிணைப்பும், ஹைட்ராக்சில் தொகுதியும் ஒரே கார்பனுடன் சேர்ந்திருந்தால் அந்த கார்பனையுடைய சேர்மத்தை ஈனால் (Enol) என்று கூறுவர் ('ஈன்' என்பது இரட்டைப் பிணைப்பையும்; 'ஆல்' என்பது ஆல்கஹாலையும் குறிக்கும்). ஈனால் என்பது கீடோ உருவஅமைப்புடன் இயங்குசமநிலையிலிருக்கிறது (tautomerism).

$$-\overset{|}{C} = \overset{|}{C} - OH \rightleftharpoons -\overset{|}{C}H - \overset{|}{C} = O$$

ஈனால் கீடோ

$$CH_3\,CH_2\,OH \xleftarrow{+2H} CH_3\,CHO \xrightarrow{O} CH_3\,COOH$$

அசெட்டால்டிஹைடு, ஒடுக்கத்தால் எத்தில் ஆல்கஹாலையும், ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் அசெட்டிக் அமிலத்தையும் கொடுப்பதால், அது ஒரு முக்கிய தொகுப்புக்கரணி (synthetic reagent) யாகும்.

அசெட்டிலீனைத்தவிர மற்ற அல்க்கையினுடன் நீர் கூடும் பொழுது மார்க்கௌனிகாவ் விதிப்படி கீட்டோனே கிடைக்கப் பெறும் :—

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4\,+\,CH_3\,COOH]{\text{மெர்குரிக் அசேடேட்டு}}$$

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

(e) *அசெட்டிக் அமிலத்துடன் கூட்டு*

80°C-ல் அசெட்டிலீனை, அசெட்டிக் அமிலத்தின் ஊடே, மெர்குரிக் உப்பின் முன்னிலையில், செலுத்தினால் வயனைல் அசேடேட்டு கிடைக்கிறது. இது பிளாஸ்டிக் தயாரிப்பில் முக்கியமானது. PVA என்பது பாலிவயனில் அசெடேட்டு வாகும். இது வயனைல் அசெடேட்டுவின்படி,

$$CH{\equiv}CH + CH_3\,COOH \longrightarrow CH_2 = CH\,OOC\,CH_3$$

வயனைல் அசெடேட்டு
(Vinyl acetate)

$$CH_3\,COO\,CH{=}CH_2 + CH_3\,COOH \longrightarrow (CH_3\,COO)_2\,CH\,CH_3$$

எதிலைடின் அசெடேட்டு.

எதிலைடின் அசேடேட்டுவை சூடேற்றினால், சிதைந்து அசெட்டால் டிஹைடுவும், அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடுவும் விளைகின்றன,

(f) *கார்பன் மானாக்சைடுவும் நீரும்சேர்க்கை*

அசெட்டிலீனுடன், உலோக கார்பனைலின் முன்னிலையில், கார்பன் மானாக்சைடுவும் நீரும்சேர்ந்து அக்ரிலிக் அமிலத்தை (acrylic acid) கொடுக்கின்றன.

$$HC \equiv CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_2 = CH\ COOH$$

அக்ரிலிக் அமிலம்

(g) *ஹைட்ரோ சயானிக் அமிலத்துடன் கூட்டு*

$$HC \equiv CH + HCN \longrightarrow H_2C = CH\ CN$$

அக்ரிலோநைட்ரைல்
(acrylonitrile)

HCN அசெட்டிலீனுடன் சேர்வதற்கு 'பேரியம் சயனைடு—கார்பன்' வினைவேகமாற்றி பயன் படுத்தப்படுகிறது.

அக்ரிலோ நைட்ரைலும், பியூட்டாடையீனும் (butadiene) சேர்ந்து பியூனு-N (Buna-N) என்ற பலபடியை கொடுக்கின்றன. இது ஒரு செயற்கை ரப்பர். இயற்கை ரப்பரைவிட சில பண்புகளில் மேலானது.

4—6— அல்க்கைனின் அமிலப்பண்பு

அசெட்டிலீனை எடுத்துக்கொண்டால், இரண்டு கார்பன் அணுக்களையும் பிணைத்திருப்பது இரு SP ஆர்பிட்டலாகும். இதுவே σ — பிணைப்பாகும். அசெட்டிலீனின் கார்பன் அணுவுக்கு அதிக S-பண்பு இருக்கிறது. இது அல்க்கேன் அல்க்கீன் முதலியவைகளில் இருப்பதைவிட அதிகம். ஏனெனில் அவைகளின் பிணைப்புக்கு வேண்டிய சூர்பிட்டல் முறையே SP^3யும் SP^2வும் ஆகும் அதாவது 'P' அதிகஅளவில் கலந்திருக்கிறது. உட்கருவுக்கு நெருங்கியிருப்பது S—எலெக்ட்ரானுகையால் உட்கரு மேலும் எலெட்ரானை கவரும் தன்மையதாகவுள்ளது. C—H பிணைப்பில், எலெக்ட்ரான் கார்பனை நெருங்க, நெருங்க, ஹைட்ரஜனை அயனியாக விடுவிக்க இயலும். அதனுல்தான் அசெட்டிலீனின் ஹைட்ரஜன் அமிலத்தன்மையுடையது. மற்ற இரு ஹைட்ரோ கார்பன்களைவிட அமிலப்பண்பு அதிகமானுலும், லிட்மஸ் பேப்பர் முதலியவைகளின் நிறத்தை மாற்றுதற்கு போதுமானதல்ல. சோடியம் அணு அசெட்டிலீனின் ஹைட்ரஜனை பதிலீடு செய்கிறது :-

$$2HC \equiv CH + 2Na \longrightarrow 2\ HC \equiv C{-}Na^+ + H_2$$

அசெட்டிலீனின் HC ≡ தொகுதியை HC≡N மூலக்கூறுவின் HC ≡ தொதிக்கு ஒப்பிடலாம். அசெட்டிலீனை குப்ரஸ் குளோரைடு அல்லது சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலுடன் வினை புரியச் செய்தால் கூப்ரஸ் அசெட்டிலைடுவும்

சில்வர் அசெட்டிலைடுவும் முறையே கிடைக்கின்றன. இவைகளை வடிகட்டி பிரிக்கலாம். Cu_2C_2 சிகப்பு நிறமாகும்; Ag_2C_2 வெள்ளை வீழ்படிவமாகும். உலர்ந்த நிலையில் வெடிக்கும் தன்மையது. அசெட்டிலீனில் இரு அமில ஹைட்ரஜனும் பதிலீடு செய்யப்பட்டு RC ≡ CR என்றிருந்தால் உலோக அசெட்டிலைடு வீழ்படிவு கிடைக்காது. RC ≡ CR-க்கும் RC≡CH-க்குமுள்ள வேறுபாடு இது.

$$2RC\equiv CH+Cu_2Cl_2+2\,NH_4OH\longrightarrow 2RC\equiv CCu+2\,NH_4Cl+2H_2O$$

$$RC\equiv CH+Ag\,NO_3+NH_4OH\longrightarrow RC\equiv C\text{-}Ag+NH_4NO_3+H_2O$$

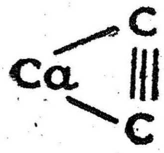
அசெட்டிலீன் வாயுவைச் சூடான சோடிய உலோகத்தின் மீது செலுத்தினால் சோடியம் அசெட்டிலைடு கிடைக்கிறது; அசெட்டிலீனின் ஹைட்ரஜன் முன்னதாகப் பதிலீடு செய்யப் பட்டிருந்தால் இது கிடைக்காது.

$$2HC\equiv CH+2Na\longrightarrow 2HC\equiv CNa+H_2$$

$$2HC\equiv CNa\xrightarrow{2Na}2NaC\equiv CNa$$

டைசோடியம் அசெடிலைடு

CaC_2வை கால்சியம் அசெட்டிலைடு எனலாம். அது கால்சியம் கார்பைடு என்று வழங்கப்படுகிறது.



4-7. ஐசோமர் ஆதல்

2-பென்ட்டயினை (2-pentyne) சோடியம்-ஈதர் கலவையுடன் 100°C-ல் சூடுபடுத்தினால், 1-பென்ட்டயினின் சோடியம் உப்பு கிடைக்கிறது. 1-பென்டயினினுடன் ஆல்கஹால் பொட்டாஷ் வினைபுரிந்தால் மீள் மாற்றம் ஏற்பட்டு, 1, 2, பென்டாடையீன் வழியாக, 2-பென்ட்டயின் கிடைக்கிறது.

$$CH_3\,CH_2\,C\equiv C\cdot CH_3 \underset{\text{காரம்}}{\overset{\text{வீரிய}}{\rightleftharpoons}} CH_3\cdot CH_2\cdot CH=C=CH_2$$

2-பென்ட்டயின் — 1, 2-பென்ட்டா டையீன் (1, 2-pentadiene)

↓ வீரிய காரம்

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\equiv CH$$

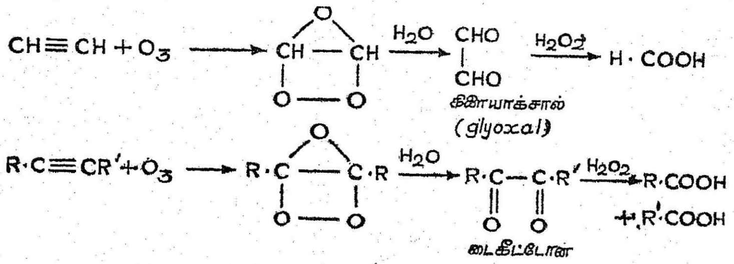
1-பென்ட்டயின் (1-pentyne)

4-8. அல்க்கைனின் ஆக்சிஜன் ஏற்றம்

இருவித ஆக்சிஜன் ஏற்றம் முக்கியமானவை (a) ஓசோனைடு தயாரித்தல். (b) பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலுடன் வினை.

4-8 (a). ஓசோனைடு விளைதல்

அசெட்டிலீனும் அதன்படி வரிசை சேர்மங்களும் ஓசோனுடன் கூடி ஓசோனைடுகளை தருகின்றன. இது முதலில் நீரால் சிதைவுற்று டைகீட்டோன்களை தருகிறது. டைகீட்டோன்கள் வினையிலுண்டான ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவால் அமிலங்களாக மாற்றப்படுகின்றன.



அசெட்டிலீன் வினையில் மாத்திரம் கிளையாக்சாலும், ஃபார்மிக் அமிலமும் சேர்ந்தே கிடைக்கின்றன.

4-8 (b). பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலுடன் வினை

அசெட்டிலீன் சேர்மங்கள் டை கீட்டோனையும் பிறகு இரு அமிலங்களையும் தருகின்றன. டை கீட்டோனை பிரித்தெடுக்க வேண்டுமானால் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தை மக்னீசியம் சல்பேட்டு (Magnesium Sulphate) முன்னிலையில் நடத்தவேண்டும்.

$$R\cdot C \equiv CR^1 \xrightarrow[\text{கரைசல்}]{KMnO_4} \underset{\text{டை கீட்டோன்}}{R\cdot CO\cdot CO\,R^1} \xrightarrow{KMnO_4} R\cdot COOH + R^1COOH$$

இவ்வினையால் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலின் நிறம் மறைகிறது.

வினுக்கள்

1. கீழுள்ள வினைகளில் (C) என்பது என்ன ?

(a) $\text{n-புரோபைல் ஆல்கஹால்} \xrightarrow[\text{அடர் } H_2SO_4]{\text{சூடான}} A \xrightarrow{Br_2} B \xrightarrow[KOH]{\text{ஆல்கஹால்}} C$

(b) $\text{எத்திலீன்} \xrightarrow{Br_2} A \xrightarrow[KOH]{\text{ஆல்கஹால்}} B \xrightarrow{Br_2} C$

2. புரொப்பைன் (a) H_2 (Ni) (b) HBr (ஒரு மூலக்கூறு) (c) $AgNO_3$ (NH_4OH) உடன் எவ்வாறு வினை புரிகிறது?

3. அல்க்கைன் எப்படி அல்க்கீனிலிருந்து வேறுபடுகிறது ? இரண்டிற்குமுள்ள ஒற்றுமை என்ன ?

4. அசெட்டிலீனிலிருந்து அசெடிக் அமிலம், அசெட்டிக் அன் ஹைட்ரைடு. பென்சீன், அக்ரிலோ நைட்ரைல் முதலியவைகளை எப்படித் தயாரிப்பது ?

5. வெஸ்ட்ரான், வெஸ்ட்ரோசால், PVC முதலியவை களைப்பற்றி எழுது.

5. ஒலிஃபின், அல்க்கைன், பலபடியாதல்

(Polymerisation of olefines and alkynes)

5-1. *பல் அல்க்கீன் அல்லது பல்ஒலி:பின்* (Polyalkenes or polyolefines)

இயற்கைப் பொருள்களில், பல்அல்க்கீன், பரவலாக கிடைக்கிறது. ரப்பரானது டை ஒலிஃபினுன ஐசோபிரீனின் (isoprene) பலபடியாகும் (polymer). காரட் (carrot), சிகப்பு மிளகு, தக்காளி முதலிய பழம், காய்கறிகளின் நிறப்பொருள் (pigment) பல் அல்க்கீனுல் ஆனவை. இந்நிறப் பொருள்களும் ஐசோப்ரீனுடன் சார்புடையவை. டர்ப்பீன் (terpene), வைட்டமின், ஹார்மோன், ஸ்டெரால் (sterol) முதலியவைகளும் ஐசோப்ரீனை அலகாகக் கொண்டவைகளாகும். காரட், முட்டை முதலியவைகளின் நிறப்பொருளான β-கரோட்டீன் வைட்டமின் Aயை விளைவிக்கும் முக்கிய பொருளாகும். β-கரோட்டினின் (β-carotene) மூலக்கூறுவை மத்தியப் புள்ளியில் பிளந்து பிறகு நீருடன் கூடும்படி செய்தால் இரு வைட்டமின் A மூலக்கூறுகள் கிடைக்கின்றன. வைட்டமின் A தேகத்தை ஆரோக்கியமாக வைத்துக்கொள்ள மிகமிக தேவை. A-வைட்டமின் குறைவு ஏற்படில் கண்நோய் வரும்.

5-2. *பலபடியாதலின் வழிமுறைகள்* (Mechanism of polymerisation)

பல அல்க்கீன் மூலக்கூறுகள் கூடுவதால் பலபடியாகிறது இப்பலபடியாக்கலை கூட்டு பலபடியாக்கல் (addition polymerisation) என்பர். ஒவ்வொரு மூலக்கூறுவுக்கும் ஒருபடி (monomer) என்று பெயர். கூட்டின் வழிமுறையை நான்குவிதமாக

பிரிக்கலாம். அவை: (a) தனி உறுப்பு பலபடியாதல் (Free radical polymerisation) (b) கோவார்டினேஷன் பலபடியாதல் (coordination polymerisation) (c) எதிர் அயனி (cation) பலபடியாதல் (d) நேர் அயனி (anion) பலபடியாதல்.

5-2. (a).—*தனி உறுப்பு பலபடியாதல்*

(i) *பல் எத்திலீன்* (Polyethylene) :—

1933 ஆம் ஆண்டில் இ. டபிள்யூ. ஃ பாசெட் (E.W. Fawcett) என்பவரும் ஆர் ஓ. ஜிப்சன் (R.O. Gibson) என்பவரும் முதலில், பல் எத்திலீனை, தயாரித்தனர், இப்பொழுது வெளி வரும் பல் எத்திலீன் 'குறை அடர்த்தி பல் எத்திலீன்' (low density polyethylene) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. பலபடியாதலின் பொழுது சுமார் 1500 வா. ம. அழுத்தமும், 190—210°C வெப்பநிலையும், 0.03-லிருந்து 0.10 சதவிகிதம் வரையில் ஆக்சிஜனும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆக்சிஜன் ஒரு தனித்தியங்கு உறுப்பாக (free radical) விருந்து பலபடியாதலை தூண்டுவிக்கிறது. குறையடர்த்தி பல் எத்திலீன் பல கிளைகளையுடைய சேர்மம். ஒரு மூலக்கூறுவில் சுமார் 50 குட்டையானக் கிளைகளும் ஒரு நீளமான கிளையும் இருக்கும். இக்கிளைகளினால் மூலக் கூறுகள் நெருக்கி அடைக்க முடிவதில்லை. பல் எத்திலீன் வேதி மந்தமான பொருள் மின்கடத்தாது. மின்கம்பியை மூடவும், அழுத்தும் சீசாக்கள் செய்யவும், சாமான்களை மூடவும் பயன்படுகிறது.

டெட்ராஃபுளூரோ எதிலீன் ($F_2C=CF_2$), பர் ஆக்சைடு வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில், பல் டெட்ராஃபுளூரோ எத்திலீன் அல்லது டெஃப்லான் (Teflon) என்ற பலபடியை (polymer) தருகிறது. இதுவே அறிந்திருக்கும் பல படிகள் எல்லாவற்றிலும் மிக மந்தமாகவும் செயலற்றும் இருப்பதாகும். வால்வு அடைப்பானாகவும், அரிதில் மின் கடத்தியாகவும் (insulator) பயன்படுகிறது.

$$\underset{\text{எத்திலீன்}}{CH_2 = CH_2} \longrightarrow \underset{\text{பல் எத்திலீன்}}{—[-CH_2CH_2-]_n—}$$

$$\underset{\text{}}{(CF_2 = CF_2)} \xrightarrow[\text{ஆக்சைடு}]{\text{பர்}} \underset{\text{டெஃப்லான்}}{—[-CF_2CF_2-]_n}$$

(ii) *வயனைல் பலபடி* (Vinyl polymer)

இதில் முக்கியமானது பல்வயனைல் குளோரைடுவாகும் (poly-vinyl chloride). தனித்தியங்கு உறுப்பு வழியாக கூட்டு

சேருகிறது. வினையைத் தொடங்குவது பர் ஆக்சைடுவில் இருந்து வரும் தனிஉறுப்பாகும்.

1. $RO{\cdot}OR \longrightarrow 2\,RO{\cdot}$

பர் ஆக்சைடு   தனி உறுப்பு

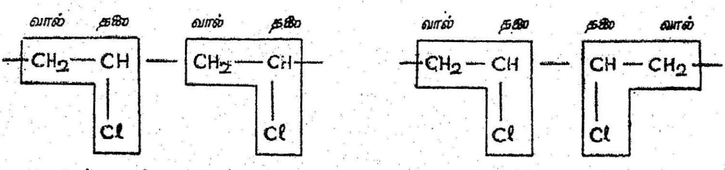
2. $$RO + CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow RO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{\cdot}$$

வயனைல் குளோரைடு   தனி உறுப்பு

3. $$RO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} + CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow RO{\cdot}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{\cdot}$$

இருபடியுடன் கூடிய
தனி உறுப்பு

மேலே காட்டியுள்ள இரு படி 'தலைக்கு வால்' (Tail to head) என்ற இணைப்பால் இணைந்திருக்கிறது. 'தலைக்கு வால்' இணைப்பில் *செகண்டரி* தனி உறுப்பு இருக்கிறது. இது *பிரைமரி* தனி உறுப்பை விட நிலையானது. தலைக்குவால் இணைப்பில் பதிலீட்டு தொகுதியான ஹாலஜன் தொகுதி அருகில் இல்லாமையால் நிலைத்தன்மையை அதிகரிக்கும். அருகில் இருந்தால் கொள்ளிட எதிர்ப்பு (steric repulsion) இருக்கும்.



தலைக்குவால் — இணைப்பு   தலைக்குத் தலை — இணைப்பு

பாலிவயனைல் குளோரைடுவை சூட்டிற்கும் வெளிச்சத்திற்கும் உட்படுத்தினால் HCl நீக்கப்படும். போனோகிராஃப் தட்டு செய்யவும், மழை உடுப்பு, தண்ணீர் பாச்சும் குழாய், தரைவிரிப்பு முதலியவை செய்யவும் பயன்படுகிறது.

(iii) *பாலி அக்ரிலோ நைட்ரைல்.*

மேலேயுள்ள பலபடியில்—Cl தொகுதிக்கு பதிலாக —CN தொகுதியிருக்கும். இது ஆர்லான் (orlon) அல்லது அக்ரிலான் (acrilan) என்ற பெயரில் அழைக்கப்படும் பலபடியாகும். இது வலிமையான இழையைத் தருகிறது; மடியாதது.

$$\underset{\text{அக்ரிலோநைட்ரைல்}}{CH_2 = CHCN} \xrightarrow{\text{பர் ஆக்சைடு}} -\left[\begin{array}{c} -CH_2\cdot CH- \\ | \\ CN \end{array}\right]_n-$$

பாலிஅக்ரிலோநைட்ரைல்

பாலி-வயனைல் அசெட்டேட்டுவில் $CH_2=CH.OCOCH_3$ என்ற வயனைல் அசெட்டேட்டுச் சேர்மம் பலபடியாகிறது.

5-2(b) *கோவார்டினேஷன் பலபடியாக்கல்*

உயர் அடர்த்தி பாலிஎத்திலீன் (highdensity polyethylene) என்ற பலபடியைச் செய்ய இம் முறை பெரிதும் உதவுகிறது. கே. சீக்லர் என்ற ஜெர்மன் நாட்டு விஞ்ஞானியும், ஜி. நாட்டா என்ற இத்தாலிய நாட்டு விஞ்ஞானியும் இம் முறையை கண்டு பிடித்தனர். இதற்காக 1963-ஆம் ஆண்டில் இவர்களுக்கு நோபல் பரிசு வழங்கப்பட்டது. இவர்கள் பயன்படுத்திய வினைவேகமாற்றியை சீக்லர் வினைவேகமாற்றி (Ziegler catalyst) என அழைப்பர். இது டிரைஎத்தில் அலுமினியம், $(C_2H_5)_3Al$, என்ற சேர்மமும், டைட்டேனியம் குளோரைடு, $TiCl_4$, என்ற சேர்மமும் சேர்ந்த கலவையாகும். 6—7 வா.ம. அழுத்தமும் 60—70°C வெப்ப நிலையும் போதுமானது. ஒரு ஹைட்ரோ கார்பன் கரைப்பானும் தேவை. இம்முறையால் தயாரிக்கப் பட்ட பாலி எத்திலீன்-பலபடி, நெடுக்கை (linear) யானது. மூலக்கூறுவில் 200 கார்பனுக்கு ஒரு கிளை தொகுதிகூட காண முடியாது. இதனால் நெருக்கிய அமைப்பையுடையது. சற்று கடினமானது. முதலில் கூறப்பட்ட 'குறையடர்த்தி பல் எத்திலீனை' விட வலுவானது. இதுவும் சீசா, பொம்மை, குழாய்கள் செய்ய பயன்படுகிறது. இது வெப்ப பிளாஸ்டிக் (thermoplastic) ஆகும். அதாவது உயர் வெப்ப நிலையில் இதனால் செய்த சாமான்கள் உருவத்தை இழக்கும்.

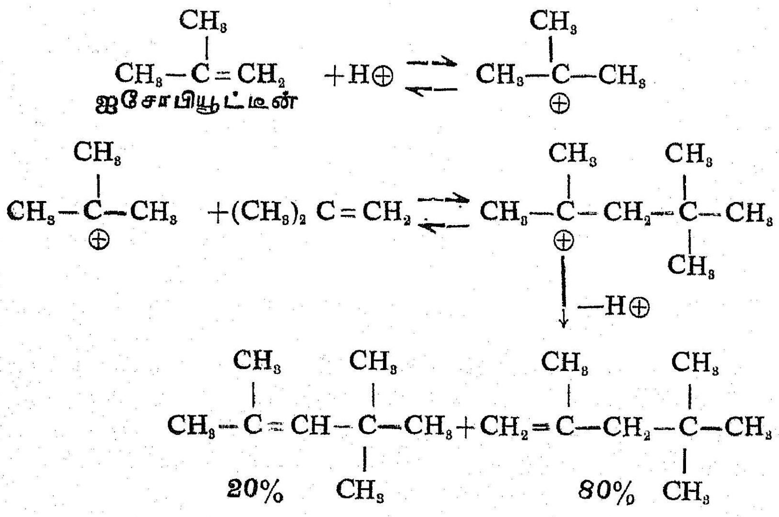
இம்முறையில் வினைவேக மாற்றியை தகுந்தவாறு மாற்றி பலபடியில் ஸ்டீரியோ மாற்றங்களை புகுத்தலாம். உதாரணமாக பாலி புரொப்பிலீன் பலபடியில் (a) ஐசோடாக்டிக் (isotactic) (b) (syndiotactic) (c) அடாக்டிக் (Atactic) என்று மூன்று ஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள் உண்டு.

ஐசோடாக்டிக்கில் மெத்தில் ($-CH_3$) தொகுதி ஒரே பக்க மாகவிருக்கும், சிண்டியோடாக்டிக்கில், மெத்தில் தொகுதி, ஒன்று முன்பக்கமும், மற்றொன்று பின்பக்கமுமாகவிருக்கும். அடாக்டிக்கில் மெத்தில் தொகுதி முறைப்படி இல்லாமல்

உள்ளும் வெளியுமிருக்கும். இவ்வமைப்பால் ஐசோடாக்டிக், வலுவான இழையை கொடுக்கும் தன்மையதாகும்; அடாக்டிக் மென்மையாகவும் ரப்பரைப் போன்றும் இருப்பதைக் காணலாம்.

5-2 (c). *எதிர் அயனி* (cation) *பலபடியாக்கல் முறை*

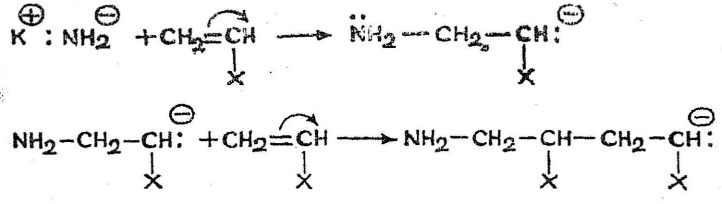
இதில் அமில வினைவேகமாற்றி பயன் படுத்தப்படுகிறது. பெட்ரோலியத்தில் கிடைக்கும் ஐசோபியூட்டீனை 60% சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச்செய்தால் எட்டு கார்பன் அணுக்கள் உள்ள இரண்டு அல்க்கீன்கள் கிடைக்கின்றன. இதற்கு இருபடியாதல் (Dimerisation) எனப்பெயர்: இதில் கார்போனியம் அயனி வழி முறை பின்பற்றப்படுகிறது:



கிடைத்த டை ஐசோபியூட்டிலீன் BF_3 முன்னிலையில் பல படியாகி ரப்பரைப் போன்ற திண்ம பாலி ஐசோபியூட்டிலீன் சேர்மத்தை $—[CH_2.C(CH_3)_2]_n—$ கொடுக்கிறது. இதன் மூலக் கூறு எடை 400,000.

5-2 (d). *நேர்அயனி* (anion) *பலபடியாகக்கல் முறை*

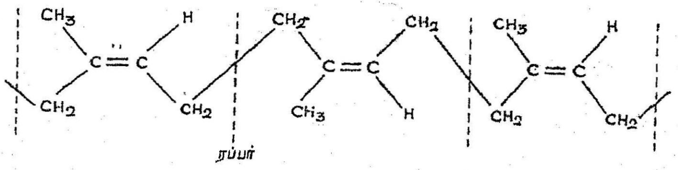
இதில் எலெக்ட்ரான் இரட்டையைக் கொடுக்கும் காரம் வினையைத் தூண்டுறது. வினைவேகமாற்றியாக பயன்படுத்தப் படுபவை காரஉலோகம் (alkali metal), காரஉலோக அல்க்கைல், காரஉலோக அமைடு, கிர்க்னார்டு வினைபொருள் முதலியன.

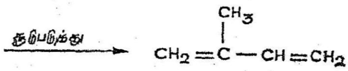


வினை முடிவுறும்படி

5-3. இயற்கை ரப்பரும், செயற்கை ரப்பரும்

ரப்பர் மரப்பட்டையை வெட்டினால் வடியும் பாலிலிருந்து (Latex) இயற்கை ரப்பர் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. இப்பாலில் 25 லிருந்து 40 சதவிகிதம் வரை ரப்பர் ஹைட்ரோ கார்பன் நீருடன் கூழ் (colloid) நிலையில் கலந்திருக்கிறது. இந்த ஹைட்ரோகார்பனைப் பகுப்பாய்வு செய்து பார்த்ததில் ரப்பர் என்பது ஐசோபிரீனின் (Isoprene) 'தலை-வால்' பலபடியென கருதப்படுகிறது.





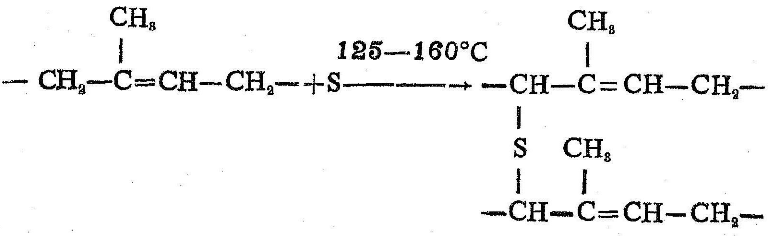
$$\xrightarrow[\text{படுத்து}]{\text{சூடு}} CH_2=\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2$$

ஐசோபிரீன அல்லது 2-மெத்தல்-1, 3–புயூட்டாடையீன்.

பலபடியான ரப்பர் புள்ளிக் கோடிட்ட இடங்களில் முறியும் பொழுது ஐசோபிரீன் கிடைக்கிறது.

வல்க்கனைஸ் செய்தல் (Vulcanization)

இயற்கை ரப்பர் கோடைகாலத்தில் ஒட்டும் தன்மையதாகி விடும். அதில் மீள் சக்தி கிடையாது. 1839 ஆம் ஆண்டில்



சார்லஸ் குட்டியர் (Charles Goodyear) என்பவர் ரப்பரைச் சல்ஃபருடன் சேர்த்து காய்ச்சினால் ரப்பருடைய பண்பு முற்றிலும் மாறிவிடுகிறது என்பதைக்கண்டார். ரப்பரின் பலபடி மூலக்கூறுகளுக்கிடையே சல்ஃபர் புகுந்து அவைகளை பாலம் போல் இணைக்கிறது. இம்மாதிரி குறுக்கு பாலங்கள் பல அமைத்து ரப்பரின் பண்பை மாற்றுவதற்கு வல்க்கனைஸ் செய்தல் எனப்பெயர். 100 பங்கு எடையுள்ள ரப்பருக்கு 0.5-லிருந்து 5 பங்கு வரை சல்ஃபர் சேர்த்து காய்ச்சி சாதாரண ரப்பர் செய்யப்படுகிறது. இதனால் மீள் தன்மை அதிகரிக்கிறது. அதன் வலுவும் அதிகரிக்கிறது. 100 பாகம் எடையுள்ள ரப்பருக்கு 30-லிருந்து 50 பாகம் எடையுள்ள சல்ஃபரை சேர்த்து காய்ச்சினால் கடின ரப்பர் (hard rubber) கிடைக்கிறது.

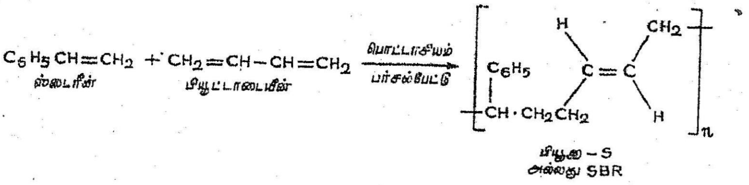
ரப்பரின் பயனை அதிகரிக்க வல்க்கனைஸ் செய்வதுடன் நிரப்பிகள் (filler) பல சேர்க்கப்படுகின்றன. கார்பன் கருப்பு (carban black) அல்லது சிலிகா அல்லது டால்க், அல்லது சின்க் ஆக்ஸைடு முதலியவை பயன்படும் நிரப்பிகளாகும். டயர் (tire) செய்வதற்கு 50 சதவிகிதம் எடை வரையில் ரப்பருடன் கார்பன் கருப்பு கலக்கப்படுகிறது. ரப்பர் ஹைட்ரோ கார்பனுக்கும் நிரப்பி கார்பனுக்குமிடையில் வேதிப்பிணைப்பு ஏற்படுவதாக கருதப்படுகிறது.

செயற்கை அல்லது தொகுப்பு ரப்பர் (synthetic rubber)

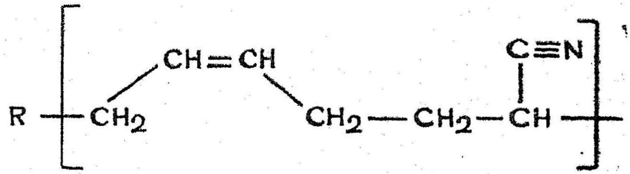
முக்கியமான தொகுப்பு ரப்பர்கள் பியூனா S (Buna-S), பியூனா-N (Buna-N), நியோபிரீன் (Neoprene) முதலியனவாகும். இவையாவும் பியூட்டாடையீனின் (Butadiene) பலபடிகள்

படிபடியாகும் வினையைத் தூண்டுவதற்கு தனி உறுப்புகளை (Free radicals) பயன்படுத்துகிருர்கள்.

உடன் பலபடியாக்கல் முறையால் 1,3 பியூட்டாடையீனையும் ஸ்டைரீனையும் (stryene) சேர்த்து பலபடியாக்கி பியூனு-S அல்லது SBR-ரப்பர் கிடைக்கிறது. 1 பங்கு ஸ்டைரீன் நிறைக்கு 3 பங்கு பியூட்டாடையீன் சேர்க்கப்படுகிறது.—18°C லிருந்து 5° வரையிலுள்ள வெப்பநிலையில் பலபடியான SBR யை (style-but adiene rubber) 'குளிர்ந்தரப்பர்' (cold rubber) என்று கூறுவர். பயன்படுத்துவதற்கு முன் SBR-பலபடியையும் வல்க்கனைஸ் செய்ய வேண்டும் குளிர்ந்த ரப்பரின் பண்பு, இயற்கை ரப்பருக்கு ஒப்பானது. ரப்பர் செருப்பின் அடி, இலேசானடயர், வளையம் முதலியவை செய்ய உதவுகிறது.

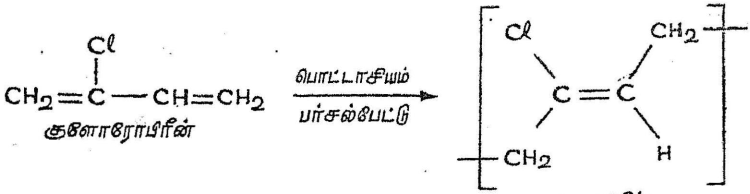


1, 3-பியூட்டாடையீனையும், அக்ரிலோ நைட்ரைலுவையும் சேர்த்து பலபடியாக்கினுல் பியூனு–N ரப்பர் கிடைக்கிறது.



பியூனு—N

நியோபிரீன் (Neoprene) என்பது ரப்பரைப்போன்ற பலபடி. இது குளோரோபிரீனிலிருந்து (chloroprene) பலபடியாக்கி பெறப்படுகிறது. இது ஒரு டிரான்ஸ்—1, 4 பலபடியாகும். (trans—1, 4 polymer) சல்ஃபரின் துணையில்லாமல் பலபடியை சூடுபடுத்திஞலே வல்க்கனைஸ் ஆகிவிடும். ஓசோன், எண்ணை முதலுயவைகளால் பாதிக்கப்படாதது, அடைப்பான் முதலியவைகளை செய்ய உதவுகிறது.



நியோபிரீன்

5-4. அல்க்கைன் பலபடியாதல்

அசெட்டிலீன், சோதனையின் சூழலுக்கு தகுந்தவாறு, நெடுக்கையான (linear) பலபடியாவது, வளைய பலபடியாவது தருகிறது.

(i) அசெட்டிலீனை சூடான குழாய் வழியாக செலுத்தினால் ஒரு பகுதி பென்சீனாக மாறுகிறது.

பென்சீன்

(ii) அசெட்டிலீனை கூப்ரஸ்குளோரைடு அம்மோனியம் குளோரைடு கரைசல்களின் கலவையின் வழியாக கடத்தினால் நெடுக்கை இருபடியான (dimer) வயனைல் அசெட்டிலீன் கிடைக்கிறது. மேலும் கடத்தினால் பலபடி கிடைக்கிறது.

$$2\,HC \equiv CH \longrightarrow CH_2 = CH - C \equiv CH \xrightarrow{C_2H_2} CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2$$

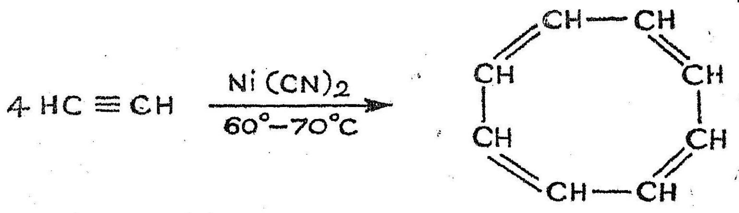
வயனைல் அசெட்டிலீன் (vinyl acetylene) — டை வயனைல் அசெட்டிலீன்

வயனைல் அசெட்டிலீன், ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் கூட்டு சேர்ந்து, குளோரோபிரீனை ($CH_2 = CH - CCl = CH_2$)

தருகிறது. குளோரோபிரீனை பலபடியாக்கினால் நியோபிரீன் கிடைக்கிறது.

(iii) சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ராஈன் C_8H_8

அசெட்டிலீனை டெட்ரா ஹைட்ரோஃபூரானில் (tetrahydrofuran) கரைத்துக்கொண்டு, நிக்கல் சயனைடு (nickel cyanide) வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், 20 வ. ம. அழுத்தத்தில் பலபடியாக்கினால் சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ராயீன் கிடைக்கிறது.



இவ்வினையில் கூப்ரீன், $C_{40}H_{40}$ என்ற கார்க்போன்ற சேர்மமும் கிடைக்கிறது. } சைக்ளோ ஆக்டாடெட்ராயீன் (cyclooctatetraene)

வினாக்கள்

1. அசெட்டிலீன் பலபடியாதலால் விளையும் சேர்மங்கள் யாவை ?

2. செயற்கை ரப்பர்களில் முக்கியமான இரண்டைக்கூறு. வல்க்கனைஸ் செய்தல் என்றால் என்ன ?

3. 'தலை-வால்' சேர்க்கை என்றால் என்ன ? சில முக்கிய தலை வால் சேர்க்கை பலபடிகளைக் கூறு.

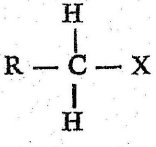
4. எத்திலீனின் பலபடியாதலைப்பற்றி விரிவாக எழுது.

6. ஹாலைடுகள்

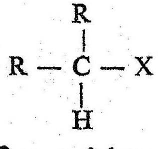
(Halides)

6-1. *ஒற்றை ஹாலஜன் சேர்மங்களின் பெயர்கள்* (Nomenclature of monohalogen compounds :—

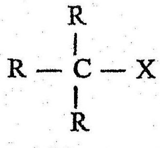
ஒற்றை ஹாலஜன் சேர்மங்களின் பொது வாய்பாடு RX என்பதாகும், 'R' என்பது அல்க்கைல் தோகுதியை குறிக்கும். 'X' என்பது ஹாலஜன் தொகுதியைக்குறிக்கும். அல்க்கைல் ஹாலைடு என்றும் அதை அழைக்கலாம். அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை ஓரிணை ஹாலைடுகள் (primary halides), ஈரிணை ஹாலைடுகள் (secondary halides) மூவிணை ஹாலைடுகள். (Tertiary halides) என மூன்று வகையாக பிரிக்கலாம். ஹாலஜன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பனைச் சார்ந்து இப்பெயர் சூட்டப் பட்டிருக்கிறது.



ஓரிணை அல்க்கைல் ஹாலைடு



ஈரிணை அல்க்கைல் ஹாலைடு



மூவிணை அல்க்கைல் ஹாலைடு

சில முக்கிய குளோரைடுகளின் பெயர்கள்

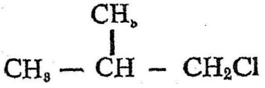
CH_3Cl	CH_3-CH_2Cl
குளோரோமீதேன்	குளோரோ ஈதேன்
(chloromethane)	(chloroethane)
அல்லது	அல்லது
மெத்தில் குளோரைடு	எத்தில் குளோரைடு
(methyl chloride)	(ethyl chloride)

$CH_2.CH_2.CH_2Cl$
1-குளோரோ புரொப்பேன்
(1-chloropropane)
அல்லது
n-புரொப்பைல் குளோரைடு
(n-propyl chloride)

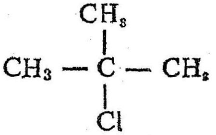
CH_3-$CHCl$-CH_3
2-குளோரோபுரொப்பேன்
(2-chloropropane)
அல்லது
ஐசோபுரொப்பைல்
குளோரைடு
(Isopropyl chloride)

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Cl$
1-குளோரோபியூட்டேன்
(1-chlorobutane)
அல்லது
n-பியூட்டைல் குளோரைடு
(n-Butyl chloride)

CH_3-CH_2-$CHCl$-CH_3
2-குளோரோபியூட்டேன்
(2-chlorobutane)
அல்லது
ஈரிணை பியூட்டைல் குளோரைடு
(Secondary butyl chloride)



1-குளோரோ-2-மெத்தில்
புரொப்பேன்
(1-chloro-2-methyl propane)
(Isobutyl chloride)



2-குளோ-2-மெத்தில்
புரொப்பேன்
(2-chloro-2-methyl propane)
அல்லது
(Tertiary butyl chloride)

6-2. அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் தயாரிப்பு

முக்கியமான முறைகள் நான்கு. அவையாவன (a) பாரஃபினில் ஹாலஜனை பதிலீடு செய்தல் (Substitution of harlogen in a paraffin) (b) ஒலிஃபினுடன் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு கூட்டு (Addition of halogen halide to olefin) (c) ஆல்கஹாலுடன் ஹாலஜன் அமிலம் வினைபுரிதல் (Reaction between alcohol and halogen acid) (d) ஆல்கஹாலுடன் பாஸ்பரஸ் ஹாலைடு அல்லது தயோனைல் குளோரைடு வினைபுரிதல் (Reaction between alcohol and phosphorus halide or thionyl chloride.)

6-2. (a)—பாரஃபினில் ஹாலஜனை பதிலீடு செய்தல்

மீதேன், ஹாலஜனுடன் வினைபுரிந்தால், நான்கு பதிலீட்டு வினை பொருள்களையும் கொடுக்கும். மற்ற பாரஃபின்களை குறித்த அளவு ஹாலஜனுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஒற்றை

ஹாலஜன் வினை பொருள்கள் கிடைக்கின்றன. இது செலவு குறைந்த முறை. ஒற்றை ஹாலைடு ஐசோமர்கள் கலந்த கலவை யை கரைப்பானுகப் பயன்படுத்தலாம்.

$$C_2H_6+Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl+HCl$$

அல்க்கைல் அயோடைடுவை இம்மாதிரி நேரிடையாக தயாரிக்க முடியாது. ஏனெனில் வினைபொருள்களான ஹைட் ரஜன் அயோடைடுவும் அல்க்கைல் அயோடைடுவும் மீட்சி வினைபுரிந்து ஹைட்ரோ கார்பனையும் அயோடினையும் திருப்பிக் கொடுத்து விடுகின்றன. அயோடிக் அமிலமாவது, மெர்குரிக்

$$CH_4+I_2 \rightleftharpoons CH_3I+HI$$

மீதேன் மெத்தில் அயோடைடு

ஆக்சைடுவாவது, கூட இருப்பின் மீட்சி வினையை தடுத்து அல்க்கைல் அயோடைடுவை இம்முறையால் தயாரிக்கலாம்.

அல்க்கைல் அயோடைடுவை பெற முக்கியமான எளிய முறை அல்க்கைல் குளோரைடு அல்லது புரோமைடுவை, சோடியம் அயோடைடுவின் மெத்தனுல் (அல்லது அசெட் டோன்) கலவையுடன் சேர்த்து கொதிக்கவைப்பதாகும். இதில் NaCl அல்லது NaBr வீழ் படிவாகிவிடுகிறது.

$$RCl + NaI \longrightarrow RI+NaCl \downarrow$$

சில்வர்ஃபுளுரைடுவையும் அல்க்கைல் அயோடைடுவை யும் வினைபுரியச் செய்து அல்க்கைல்ஃபுளுரைடுவைத் தயாரிக் கலாம்.

6-2 (b)—ஒலிஃபினுடன் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு கூட்டு

பெட்ரோலியம் சுத்திசெய்யும் ஆலையில் பிளத்தலால் (Cracking) கிடைக்கும். ஒலிஃபின்களுடன், ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் கூட்டுச் சேர்ந்து அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் கிடைக் கப் பெறுகின்றன. இச்சேர்க்கையின் போது மார்க் கௌனி காவ் விதி (Markownikoff's rule) பின்பற்றப்படுகிறது.

$$CH_3—CH_2—CH=CH_2+HCl \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2\, CHCl—CH_3$$

1-பியூட்டீன் (1-Butene) → ஈரிணை பியூட்டைல் குளோரைடு (See-Butyl Chloride.)

6-2(c)—ஆல்கஹாலுடன் ஹாலஜன் அமிலம் வினைபுரிதல் :

அல்க்கைல் ஹாலைடுவை, ஆல்கஹாலும் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுவும் சேர்ந்து வினைபுரிவதால் உண்டாகும், உப்பு (salt) அல்லது எஸ்டர் (ester) எனக் கருதலாம்.

சின்க்குளோரைடு (ZnCl) அல்லது அடர் சல்ஃபூரிக்அமிலத்தின் (H_2So_4) முன்னிலையில் ஹாலஜன் அமிலமும் ஆல்கஹாலும் சுலபமாக வினைபுரிந்து அல்க்கைல் ஹாலைடுவை விளைவிக்கின்றன. வினையில்விளையும் நீரை $ZnCl_2$ அல்லது H_2SO_4 அகற்றி வினையை முன்னேக்கி செல்லச் செய்கின்றன.

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2OH + HBr \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2Br + H_2O$$

n-பியூட்டைல் ஆல்கஹால் — 95% விளைச்சல் — n-பியூட்டைல் புரோமைடு

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3\ CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CHCl + H_2O$$

65% விளைச்சல்

HBr ஆனது HCl யை விட வேகமாக வினைபுரிகிறது.

ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை ஆல்கஹால்கள் H× அமிலத்துடன் வினைபுரிவதை ஒப்பிட்டால் அவைகளின் வேகம் கீழ் வருமாறு.

மூவிணை > ஈரிணை > ஓரிணை

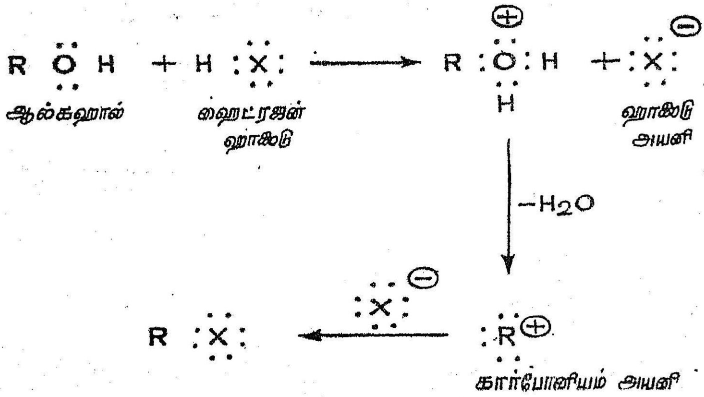
வினைவேகம் அதிகம் ←

மெத்தில் குளோரைடுவை வியாபார முறையில் பெற மெத்தனல் ஆவியும் HCl ஆவியும் 350°C வெப்ப நிலையிலுள்ள கிளர்வுற்ற கார்பன் அல்லது அலுமின (alumina) மேல் செலுத்தப் படுகின்றன. எத்தனலையும் HCl வாயுவையும் 145°C-லுள்ள 45% $ZnCl_2$ கரைசல் வழியாக செலுத்தி C_2H_5Clயை பெறலாம்.

வழி முறை (Mechanism)

ஆல்கஹாலும் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுவும் வினைபுரியும் பொழுது இடைச் சேர்மமாக கார்போனியம் அயனி (Carbonium ion) தோன்றுவதாக கருதப்படுகிறது.

ஹாலைடு அயனி ஒரு கருகவர் (nucleophilic) அயனி. ஆகையால் எலெக்ட்ரான் குறைவாகவிருக்கும் இடத்தை நாடிச் செல்கிறது. எலெக்ட்ரான் குறைவான இடம் கார்போனியம் அயனி.



கார்போனியம் அயனி தோன்றுவதை கீழுள்ள வினை உறுதிப் படுத்துகிறது. ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹால் HBr உடன் வினைபுரியும் பொழுது

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\,OH \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2^{\oplus}$$

ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹால் — ஓரிணை கார்போனியம் அயனி

$$\xrightarrow[\text{நிலைத்தன்மை அதிகமாதலால்}]{\text{மூவிணை கார்போனியம் அயனியின்}} CH_3-\underset{+}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3$$

$$CH_3-\underset{\oplus}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3 + Br^{-} \longrightarrow (CH_3)_3\,C\,Br$$

மூவிணை கார்போனிம் அயனி — மூவிணை பியூட்டைல் புரோமைடு

அதிக அளவு மூவிணை பியூட்டைல் புரோமைடு (tertiary butyl bromide) கிடைப்பது கார்போனியம் அயனி இடைச் சேர்மமாக தோன்றுவதைக் காட்டுகிறது. ஆனல் ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹாலை, பொட்டாசியம் அயோடைடு-பாஸ்பாரிக் அமிலக் கலவையுடன் வினைபுரியச் செய்தால் மூவிணை அயோடைடு கிடைப்பதில்லை. அதற்கு பதிலாக ஐசோபியூட்டைல் அயோடைடுவே கிடைக்கிறது. அதேபோல் ஈரிணை ஆல்கஹால் ஈரிணை அயோடைடுவையும், ஓரிணை அல்கஹால் ஓரிணை

அயோடைடுவையும், மூவிணை ஆல்கஹால் மூவிணை அயோடைடுவையும் $KI + H_3PO_4$ முன்னிலையில் கொடுக்கின்றன. இதை மேற்கோளாக எடுத்துக் கொண்டு இவ் வினைகளில் கார்போனியம் அயனி இடைச் சேர்மமாக தோன்றவில்லை எனக் கருதப்படுகிறது.

$$\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_3-CH}-CH_2OH+KI+H_3PO_4 \xrightarrow[\text{கொதிப்பு}]{\text{ஆவி மீள்}} \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_3-CH}-CH_2I + H_2O+KH_2PO_4$$

6-2. (d)—ஆல்கஹாலுடன் பாஸ்பரஸ் ஹாலைடு அல்லது தயோனைல் குளோரைடு வினைபுரிதல்

அல்க்கைல் குளோரைடுவைப் பெற ஆல்கஹாலை பாஸ்பரஸ் பெண்ட்டா குளோரைடு (PCl_5) வுடனுவது, பாஸ்பரஸ் டிரை குளோரைடு (PCl_3)வுடனுவது வினைபுரியச் செய்ய வேண்டும்.

$$\underset{\text{எத்தில் ஆல்கஹால்}}{C_2H_5OH} + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{எத்தில் குளோரைடு}}{C_2H_5Cl} + HCl + POCl_3$$

$$3\ C_2H_5OH + PCl_3 \longrightarrow 3\ C_2H_5Cl + \underset{\text{பாஸ்பரஸ் அமிலம்}}{H_3PO_3}$$

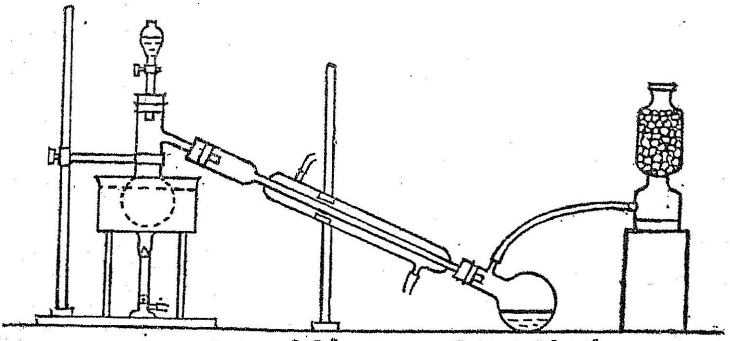
அல்க்கைல் குளோரைடுவை தயார் செய்ய இதை விடச் சிறந்த வழி தயோனைல் குளோரைடுவை ($SOCl_2$) அல்கஹாலுடன் வினைபுரியச் செய்வதாகும். (தயோனைல் புரோமைடு நிலையற்றது, தயோனைல் அயோடைடு கிடையாதது)

$$C_2H_5OH + SOCl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + SO_2 + HCl$$

அல்க்கைல் புரோமைடுவையும், அயோடைடுவையும் தயாரிக்க பாஸ்பரஸ் புரோமைடுவையும், பாஸ்பரஸ் அயோடைடுவையும் முறையே தனியாக பயன்படுத்துவதில்லை. சிகப்பு பாஸ்பரசும் புரோமினும் அல்க்கைல் புரோமைடு தயாரிக்கவும், சிகப்பு பாஸ்பரசும் அயோடினும் அல்க்கைல் அயோடைடு தயாரிக்கவும் பயன்படுத்துகிறார்கள். எத்தில் புரோமைடு தயாரிக்கும் முறையை கீழே காண்க :

நன்றாக உலர்ந்த எத்தில் ஆல்கஹால் 50 க.செ.மீ. உடன் 10 கி. சிவப்பு பஸ்பரசை ஒரு காய்ச்சி வடிக்கும் குடுவையில்

எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். பிறகு ஒரு சொட்டு புனலில் 15 க.செ.மீ. புரோமினை எடுத்துக் கொண்டு அதை படத்தில் காட்டியது போல் அடைப்பானின் உதவியால் குடுவையின் வாயில் பொருத்த வேண்டும். லீபிக் குளிர்கலத்தையும் ஏற்பியையும் பொருத்த வேண்டும். ஏற்பி (receiver) ஒரு சோடாலைம்



6—1. எத்தில் புரோமைடு தயாரித்தல்

ஜாடியுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. இது வெளிவரும் HBr யை தடுப்பதற்காகவாகும். காய்ச்சி வடிக்கும் குடுவையை குளிர் நீர் தொட்டியில் வைத்து பிறகு புரோமினை சொட்டு சொட்டாக விட வேண்டும். வினை வெப்பம் உமிழ்ந்து வேகமாக நடை பெறுகிறது. எல்லா புரோமினையும் ஊற்றிய பிறகு சில மணி நேரம் குடுவை தொட்டியிலேயே வைக்கப்பட்டுள்ளது. (படம் 6-1.) அடைப்பானிலுள்ள சொட்டு புனலை எடுத்து விட்டு அவ்விடத்தில் ஒரு வெப்பமானி செருகப்படுகிறது. நீர் தொட்டி சூடு படுத்தப் பட்டு விளைந்த எத்தில் புரோமைடு காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. அதன் கொதி நிலை 38.5°C ஆக இருப்பதால் குளிர்கலத்தின் (Condenser) நீர் பனிக்கட்டியினுல் குளிர்விக்கப் பட்டதாக விருப்பின் நலம். ஏற்பியை குளிர்விக்கப்பட்ட நீரிலேயே அமிழ்த்தியிருக்க வேண்டும். வடிதிரவம் (distillate) ஒரு பிரி பனலினுள் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலுடன் குலுக்கப்படுகிறது. சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசல் எத்தில் புரோமைடுவுடன் கலந்திருக்கும் ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலத்தை நீக்கிவிடுகிறது. நீரானது ஆல்கஹாலை நீக்கிவிடுகிறது. புனலின் அடியில் பிரிந்திருக்கும் எத்தில்புரோமைடு பிறகு நீக்கப்பட்டு, உருகிய கால்சியம் குளோரைடுவால் உலர்த்தப்பட்டு, மீண்டும் காய்ச்சி வடித்து தூய்மையாக்கப் படுகிறது.

$$P_4 + 6Br_2 \longrightarrow 4\,PBr_3$$

$$PBr_3 + 3\,C_2H_5OH \longrightarrow 3\,C_2H_5Br + H_3PO_3$$

பாஸ்பரஸ் டிரைபுரோமைடு   எத்தில் ஆல்கஹால்   எத்தில் புரோமைடு   பாஸ்பரஸ் அமிலம்

6-3. ஒற்றை அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் பொதுப்பண்புகள்.

குறை கார்பனையுடைய ஹாலைடுகள் நிறமற்றவை, எண்ணை போன்றவை. தனக்கே உரித்தான மணமுடையவை. நீரில் கரையாதவை, நீரைவிட கனமானவை. சாதாரண வெப்ப நிலையில் மெத்தில் குளோரைடு, மெத்தில் புரோமைடு, எத்தில் குளோரைடு முதலியவை நிறமற்ற வாயுக்களாகும். அல்க்கைல் புரோமைடும், அல்க்கைல் அயோடைடுவும் வெளிச்சத்தில் வைத்திருந்தால் சிறிது சிதைவுற்று கருப்பு நிறமாகி விடுகின்றன. சிறிது மெர்குரி அல்லது வெள்ளித்தூளுடன் சேர்த்துக் குலுக்கினால் மீண்டும் பழைய நிறம் வந்துவிடும். அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் ஹாலஜன் அணுவை சுலபமாக பதிலீடு செய்யலாம். அயோடைடு சலபமாகவும் புரோமைடு சற்று மெதுவாகவும், குளோரைடு சற்று சிரமத்துடனும் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. எத்தில் அயோடைடுவின் வினையை மேற்கோளாக எடுத்துக் கொள்ளுவது வழக்கம்.

எத்தில் குளோரைடு டெட்ரா எத்தில் லெட் (tetra ethyl lead) தொகுக்க பயன்படுகிறது. சிறிய இரண சிகிச்சையில் (surgery) உணர்வற்ற நிலையைத் தோற்றுவிக்க அவ்விடத்தில் மேல் எத்தில் குளோரைடுவை பயன்படுத்துகிறார்கள். மெத்தில் குளோரைடுவும் எத்தில் குளோரைடுவும் குளிர வைக்கும் பெட்டியில் குளிர்விக்கும் கரணியாக (Refrigerating agent) பயன்படுத்துகிறார்கள். ஆகாய விமானங்களில் நெருப்பணைப்பானாகவும் (fire extinguisher), பூச்சிக் கொல்லியாகவும் (weenil), மெத்தில் புரோமைடு, பயன்படுத்தப்படுகிறது.

6-4. அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் வினைகள்

6-4. (a) ஒடுக்கம் (Reduction):—

எத்தில் அயோடைடுவை பிறவி நிலை ஹைட்ரஜனால் ஒடுக்கினால் ஈத்தேன் கிடைக்கிறது. பிறவி நிலை ஹைட்ரஜனைப் பெற சினக்கையும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் வினைபுரியச் செய்யலாம்; அல்லது. அலுமினியம்–மெர்குரி இணையை மெத்தில் ஆல்கஹாலுடன் வினை புரியச்செய்யலாம்.

$$C_2H_5I + 2H = C_2H_6 + HI$$

எத்தில் அயோடைடு ஈத்தேன்

6-4 (b) *வுர்ட்சு வினை* (Wurtz reaction)

எத்தில் அயோடைடுவை உலர்ந்த (dry) ஈதர் கரைசலில் எடுத்துக் கொண்டு சோடியத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் பியூட்டேன் கிடைக்கிறது.

$$2C_2H_5I + 2Na \longrightarrow C_2H_5{:}C_2H_5 + 2NaI$$

n-புயூட்டேன்
(*n*-Butane)

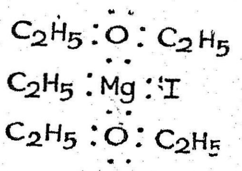
6-4.(c) *கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளை* (Grignard reagent) *தோற்று வித்தல்.*

நன்றுலர்ந்த ஈதரில் (absolute ether) எத்தில் அயோடைடுவை கரைத்துக் கொண்டு, அக்கரைசலில் மெதுவாக சிறு சிறு மெக்னீசியம் துருவல்களை சேர்த்தால் வெப்ப உமிழ் வினை (exothermic reaction) ஏற்பட்டு எத்தில் மெக்னீயம் அயோடைடு (ethyl magnesium iodide) தோன்றுகிறது. இது ஒரு கிர்க்ஞர்டு வினைப்பொருளாகும்.

$$C_2H_5I + Mg \xrightarrow[\text{ஈதர்}]{\text{உலர்ந்த}} C_2H_5\,MgI$$

எத்தில் மெக்னீசிய அயோடைடு

இதன் உள்ளமைப்பை $C_2H_5MgI.\ 2(C_2H_5)_2O$ என்று எழுதலாம் இது ஒரு ஈதரேட் ஆகும். அதாவது ஹைட்ரேட்டுகளில்



எப்படி நீர் மூலக்கூறுகள் சேர்ந்திருக்குமோ அதுபோல இதில் ஈதர் மூலக்கூறுகள் சேர்ந்திருக்கின்றன.

6-4 (d) *டெட்ரா எத்தில் லெட்* (Tetraethyl lead)

இது என்ஜினில் இடிப்பைத்தடுக்கும் கரணி (antiknock agent) யாக பயன்படுகிறது. இது பெட்ரோலுடன் கலக்கப்

படுகிறது. எத்தில் குளோரைடுவுடன் லெட் சோடியம் உலோகக் கலவையை (alloy) சேர்த்து மூடியபாத்திரத்தில் சூடுபடுத்தினால் டெட்ரா எத்தில் லெட் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$4C_2H_5Cl + 4Pb\,Na \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + 4NaCl + 3Pb$$

எத்தில் குளோரைடு　　　　டெட்ரா எத்தில் லெட்

இது சுலபமாக நீரால் பகுக்கப்படுவதில்லை. இதை நீராவியால் காய்ச்சி வடித்து (steam distillation) தூய்மையாக்கலாம். இது நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 203°c. எத்தலீன்புரோமைடு, சிகப்பு சாயம் முதலியவைகளுடன் டெட்ரா எத்தில் லெட் பெட்ரோலில் கலக்கப்படுகிறது.

6-4 (e) *சின்க் அல்க்கைல்* (Zinc alkyl)

இது இங்கிலாந்து நாட்டைச் சேர்ந்த பிரான்க்லண்ட் (Frankland) என்பவரால் 1849 ஆம் ஆண்டில் கண்டுபிடிக்கப் பட்டது. அல்க்கைல் அயோடைடுவை சினக்-காப்பர் இணைப்புடனுவது, சினக் சோடியம் ரசக்கலவையுடனுவது, ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு (reflux) உட்படுத்தினால் டை எத்தில் சினக் (Diethylzinc) கிடைக்கப்பெறுகிறது.

$$2C_2H_5I + 2Zn \xrightarrow{Cu} ZnI_2 + (C_2H_5)_2Zn$$

6-4 (f) *பதிலீட்டு வினைகள்* (substitution reactions)

(i) எத்தில் அயோடைடுவும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீரக்கரைசலும் சேர்ந்து கொதிக்க வைத்தால் எத்தில் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது, நனைத்த சில்வர் ஆக்சைடுவையும் எத்தில் அயோடைடுவையும் வினைபுரியச்செய்தாலும் எத்தில் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5I + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + I^-$$

(ii) எத்தில் அயோடைடுவுடன் சோடியம் எத்தாக்சைடுவை (C_2H_5ONa) சேர்த்து ஆல்கஹாலுடன் சூடுபடுத்தினால் டை எத்தில் ஈதர் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5I + C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaI$$

சோடியம் எத்தாக்சைடு
(sodium ethoxide)

(iii) எத்தில் அயோடைடுவை அமோனியாவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் எத்தில் அமீன் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5I + NH_3 \longrightarrow C_2H_5NH_2 + HI$$
எத்தில் அமீன்

(iv) திண்ம (அல்லது அல்கஹாலுடன் எத்தில் அமீன் சேர்ந்த) பொட்டாசியம் சயனைடுவுடன் எத்தில் அயோடைடுவை சூடுபடுத்தினால் எத்தில்சயனைடு கிடைக்கிறது. சில்வர் சுயனைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் எத்தில் ஐசோ சயனைடு கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5I + KCN \longrightarrow C_2H_5CN + KI$$
எத்தில் சயனைடு

$$C_2H_5I + Ag\overrightarrow{N{=}C} \longrightarrow C_2H_5\overrightarrow{N{=}C} + AgI$$
சில்வர் சயனைடு — எத்தில் ஐசோ சயனைடு

(v) எத்தில் அயோடைடுவை திண்ம பொட்டாசியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடுவுடன் (Potassium hydrosulphide) சூடுபடுத்தினால் எத்தில் மெர்காப்டன் (ethyl mercaptan) கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5I + KSH \longrightarrow C_2H_5SH + KI$$
எத்தில் மெர்காப்டன்.

(vi) எத்தில் அயோடைடுவை சில்வர் நைட்ரைட்டுடன் வினைபுரியச் செய்தால் நைட்ரோ ஈதேன் கிடைக்கிறது. எத்தில் நைட்ரைட்டும் மிகச் சிறிய அளவில் விளைகிறது.

பொட்டாசியம் நைட்ரைட்டுடன் எத்தில் அயோடைடுவை வினைபுரியச் செய்வித்தால் எத்தில் நைட்ரைட் மாத்திரம் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5I + AgNO_2 \longrightarrow C_2N_5NO_2 + AgI$$
(நைட்ரோ ஈதேன்)
(nitro ethane)

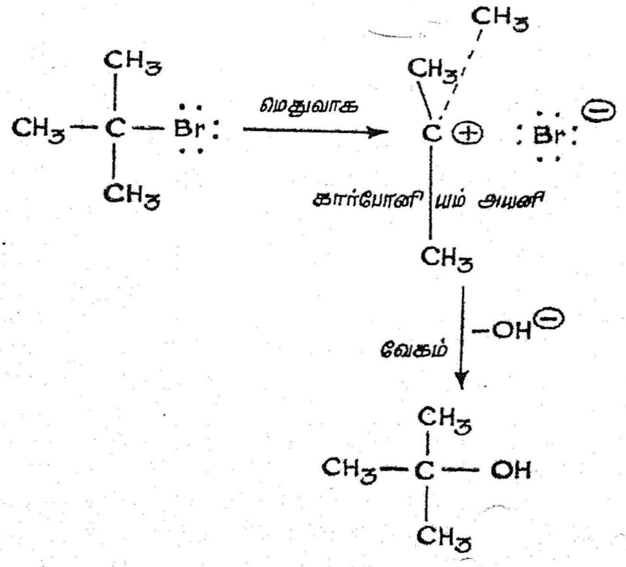
$$C_2H_5I + KNO_2 \longrightarrow C_2H_5{-}ONO + KI$$
(எத்தில் நைட்ரைட்டு
(ethyl nitrite)

பதிலீட்டு வினையின் வழிமுறை (Mechanism of substitution reaction)

பதிலீட்டு வினையை 'S_N1' வினை 'S_N2' வினையென இரு வகையாக பிரிக்கலாம். S என்பது பதிலீட்டைக் (substitution) குறிக்கிறது, N என்பது கருகவர் தன்மையைக் (nucleophilic) காட்டுகிறது. 1-என்பது ஒற்றை மூலக்கூறு (mono molecular) வினையையும் 2-என்பது இரட்டை மூலக்கூறு (bimolecular) வினையையும் குறிக்கும்.

S_N1-*வினை*

இதில் உண்டாகும் இடைச் சேர்மமான, கார்போனியம் அயனியின் உற்பத்தி வேகம், வினைபடு பொருளின் அடர்வை (concentration) மாத்திரமே சான்றதாகும். மூவிணை பியூட்டைல் புரோமைடு (tert-butyl bromide) நீர்ம-ஆல்கஹால் ஊடகத்தில் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினைபுரிந்து மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹாலைத் தருகிறது. இவ்வால்கஹால் தோன்றும் வினைவேகம் மூவிணை பியூட்டைல் புரோமைடுவின் அடர்வை மாத்திரமே பொருத்ததாகும். சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் அடர்வை பொருத்ததல்ல. கீழே காட்டியுள்ள கார்போனியம் அயனி தோன்றுதலே வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியாகும்.



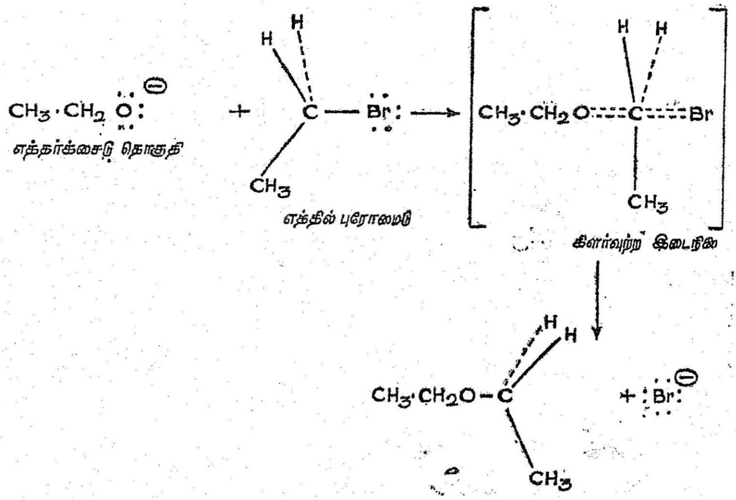
குறிப்பு :—புள்ளிக்கோடு தாளின் தளத்திற்கு பின்னாலிருப்பதாக கருதுதல் வேண்டும்.

மேலே காட்டியுள்ள S_N1 வினையின் கிளர்வு கீழே கொடுக்கப்பட்ட வரிசையில் உள்ளது. அல்கைல் ஹாலைடு மிக வேகமாகவும், வயனைல் ஹாலைடு குறைந்த வேகத்திலும் வினை புரிகின்றன.

அல்கைல் > மூவிணை > ஈரிணை > ஓரிணை > வயனைல்

S_N2-வினை

எத்தில் புரோமைடுவுக்கும், சோடியம் எத்தாக்சைடுவுக்குமிடையேயுள்ள வினையில் ஒரே படிதானிருக்கிறது (step). புதுப் பிணைப்பு தோன்றலும் பழைய பிணைப்பு மறைவதும் ஒரே சமயத்தில் நடைபெறுகிறது. இடையே ஏற்படும் கிளர்வுற்ற இடைநிலை (activated complex) தோன்றுதலின் வினைவேகம் எத்தாக்சைடு அடர்வையும், எத்தில் புரோமைடு அடர்வையும் சார்ந்ததாகும், ஆகையால்தான் இது ஒரு இரட்டை மூலக்கூறு வினையாகும். புரோமின் இருக்கும் பக்கத்திற்கு எதிர்பக்கத்திலிருந்து எத்தாக்சைடு தொகுதி தாக்குவதாக (attack) கருதப்படுகிறது.



நடுவிலிருக்கும் கார்பனைச் சுற்றியுள்ள தொகுதி இடவலம் (inversion) ஆகியிருப்பதை கவனிக்க.

இரட்டைப் புள்ளிக்கோடு பிணைப்பு தோன்றுவதையும் அறுபடுவதையும் காட்டுகிறது.

எத்தில் புரோமைடுவுக்கு பதிலாக, ஐசோபுரோப்பைல் ஹாலைடு, மூவிணை பியூட்டைல் ஹாலைடு முதலியவைகளின் வினைகளை நோக்குமிடத்து, நடுக்கார்பனைச் சுற்றி கிளர்வுற்ற இடைநிலையில் 5 உறுப்புகள் இருக்க வெண்டியிருப்பதால், வினைவேகம் குறைவாகவே நடக்கிறது. இதற்குக் காரணம் இட நெருக்கடியேயாகும். பெரிய தொகுதிகளிலிருந்து கருகவர் தொகுதி தாக்க இடமில்லாமல் போய்விடுகிறது. S_N2 வழி முறையில் வேகம்

மெத்தில் ஹாலைடு (வேகம் அதிகம்) > எத்தில் ஹாலைடு > ஐசோ புரோப்பைல் ஹாலைடு > மூவிணை பியூட்டைல் ஹாலைடு (மெதுவானது)

6·4 (g). *அல்க்கைல் ஹாலைடுகளிடமிருந்து ஹைடிரஜன் ஹாலைடுகளை நீக்கும் வினைகள்* (Elimination of hydrogen halide)

கருகவர் தொகுதிகளான $OH^{\oplus}$, $CH_3 \cdot CH_2O^{\ominus}$ போன்ற தொகுதிகள் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை உடையவை. இவைகள் ஹாலஜனை பதிலீடு செய்பவை. சில சமயத்தில் ஹைட்ரஜன் அயனியிடமுள்ள கவர்ச்சியால் β-ஹைடிரஜனை நீக்கும் தன்மையையும் உடையவை.

உயர் வெப்ப நிலையில், அடர்வுள்ள காரம் அலக்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வினை புரிந்து அல்க்கீனை தருகிறது,

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr + \text{Conc KOHSolY} \xrightarrow[\text{கொதிக்க வைத்தல்}]{\text{எத்தனுல்}} CH_3 \cdot CH = CH_2 + KBr + H_2O$$

அல்க்கீன் விளைதல் கீழேக் காட்டிய வரிசையில் இருக்கிறது. மூவிணை ஹாலைடுகள் அதிக அளவில் அல்க்கீன்களைத் தருகின்றன. ஓரிணை ஹாலைடுகள் மிகக் குறைந்த அளவில் அல்க்கீன்களைத் தருகின்றன.

மூவிணை ஹாலைடு > ஈரிணை ஹாலைடு > ஓரிணை ஹாலைடு

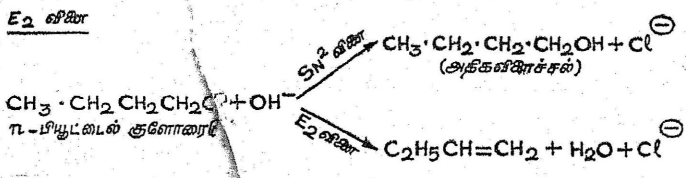
வழிமுறை

நீக்கும் வினைகளை (Elimination reactions) இரு வகைகளாக பிரிக்கலாம். ஒன்று ஒற்றை மூலக்கூறு வினை (E_1 reaction). மற்றொன்று இரட்டை மூலக்கூறு வினை (E_2 reaction). அல்க்

கைல் ஹாலைடு கருகவர் தொகுதியோடு (—OH போன்றவை) வினைபுரியும்பொழுது பதிலீட்டு வினையையாவது, ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு நீக்குவினையாவது உண்டாகும். பதிலீட்டு வினையில் ஆல்கஹால் விளையும், நீக்கு வினையில் அல்க்கீன் விளையும். கிளர்வுற்ற இடைநிலை வழியாக ஏற்படும் பதிலீட்டு வினையை S_N2 வினையென்றும், கார்போனியம் அயனியின் வழியாக ஏற்படும் பதிலீட்டு வினையை S_N1 வினையென்று அழைக்கிறோம். அதுபோலவே கிளர்வுற்ற இடைநிலை (activated complex) வழியாக ஏற்படும் நீக்குவினையை E_2 வினையென்றும் கார்போனியம் அயனியின் வழியாக ஏற்படும் நீக்குவினை E_1 வினையென்றும் அழைக்கப்படுகிறது.

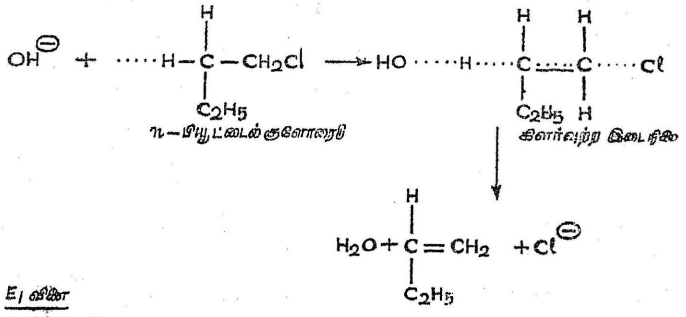
மூவிணை ஹாலைடுகள் $S_N{}^2$ பதிலீட்டு வினைக்கு கொள்ளிட எதிர்ப்பை (steric hindrance) அதிக அளவில் கொடுப்பதால் நீக்கு வினையே நடக்கிறது.

ஹாலைடுகள் கருகவர் தொதிகளுடன் வினைபுரியும்பொழுது ஒரே நேரத்தில் $S_N{}^2$ வும் E_2வும் நடைபெறுகிறது. அது போலவே S_N1 வினையும் E_1வினையும் நடைபெறுகிறது. வினையின் வேகம் ஹாலைடுவின் அடர்வை மாத்திரம் பொருத்திருந்தால் S_N1, அல்லது E1 என்று பெயரிடுகிறோம். வினையின் வேகம் ஹாலைடுவின் அடர்வையும், கருகவர் கரணியான அடர்வையும் பொருத்திருத்தால் $S_N{}^2$ அல்லது E_2 என்று பெயரிடுகிறோம். ஓரிணை ஈரிணை ஹாலைடுகளின் வினையில் $S_N{}^2$வும் E_2வும் காணப்படுகிறது. மூவிணை ஹாலைடுவின் வினையில் அதிகமாக S_N1 வினையும் E_1 வினையும் காணப்படுகின்றன.

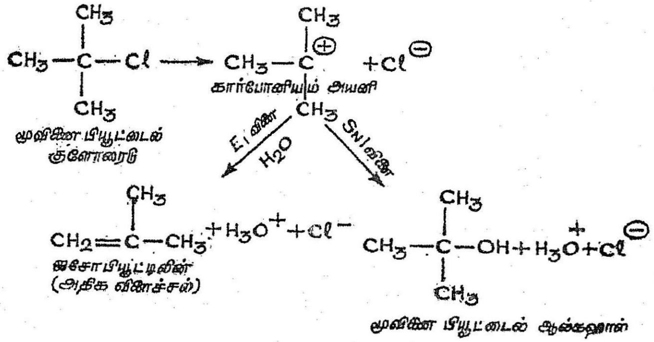


அடர்வுற்ற காரங்கள் 'நீக்கும் வினையை தூண்டுகின்றன. உயர் வெப்ப நிலையும நிலையுள்ள கார்போனியம் அயனியும் 'நீக்கும் வினைக்கு' தேவை. குறை வெப்பநிலையும், வீரிய மற்ற காரமும், கொள்ளிட எதிர்ப்பின்மையும் 'பதிலீட்டு வினையைத்' தூண்டுகிறது. மூவிணை ஹாலைடுவை ஆல்கஹாலாக மாற்ற வேண்டுமாகில் ஈரமுள்ள Ag_2O வை பயன்படுத்த வேண்டும். ஏனெனில் சில்வர் ஹைட்ராக்சைடு வீரயமற்ற காரமாகும்.

மூவிணை பியூட்டைல் புரோமைடு சோடியம் சயனைடுவின் (NaCN) நீர்க்கரைசலுடன் வினைபுரிந்து ஐசோபியூட்டிலீனைத்



E1 வினை



தான் தருகிறது. மூவிணை பியூட்டைல்சயனைடுவை ($(CH_3)_3CCN$) கொடுப்பதில்லை.

6-5—அடைபடாத ஹாலைடுகள் (unsaturated halides)

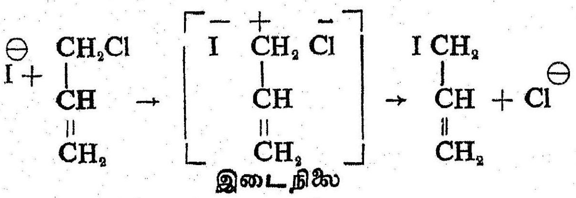
$CH_2=CH-CH_2-CH_2Br$ (4-புரோமோ — 1-பியூட்டீன்) என்ற சேர்மத்தில் இரட்டைப் பிணைப்பிற்கும் ஹாலஜனுக்கு நடுவில் மூன்று கார்பன் அணுக்களிருப்பதால் பதிலீட்டு வினையில் சாதாரண ஹாலைடுவுக்கும் அடைபடாத இம்மாதிரியான ஹாலைடுவுக்கும் வேறுபாடு அதிகமில்லை. இரட்டைப் பிணைப்பும் ஹாலஜனும் சற்று நெருங்கி காணப்படும் அல்லைல் புரோமைடு ($CH_2=CH-CH_2Br$), வயனைல் புரோமைடு ($CH_2=CHBr$) போன்ற சேர்மங்களின் வினைகள் சாதாரண அடைபட்ட ஹாலைடுகளின் வினைகளினும் முற்றிலும் மாறுபட்டு காணப்படுகின்றன.

6—5 (a) அல்லைல் ஹாலைடு

அல்லைல் குளோரைடு (allyl chloride), பதிலீட்டு வினைகளில், நார்மல் புரொப்பைல் குளோரைடுவை (n-propyl chloride) விட அதிக கிளர்வு கொண்டதாக விருக்கிறது. பொட்டாசியம் அயோடைடுவை அல்லைல் குளோரைடுவுடன் வினை புரியச் செய்தால் அல்லைல் அயோடைடு விரைவில் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$CH_2 = CH \cdot CH_2Cl + KI \longrightarrow CH_2 = CH—CH_2I + KCl.$$

n—புரொப்பைல் குளோரைடுவுடன் பொட்டாசியம் அயோடைடு வினைபுரிந்தால் n—புரொப்பைல் அயோடைடு கிடைக்கிறது. ஆனால் இவ்வினை மெதுவானது. இதற்குக் காரணம் அல்லைல் குளோரைடுவை பதிலீடு செய்யும்பொழுது உண்டாகும் இடைநிலை (transition state) சேர்மம் உடன் இசைவினால் (resonance) நிலைபெற்றதாக விருப்பதாகும் எனக் கருதப்படுகிறது.



6—5 (b) வயனைல் ஹாலைடு

அசெட்டிலீன் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுவுடன் வினைபுரிந்து வயனைல் ஹாலைடுவைக் கொடுக்கிறது. எத்திலீன் டைபுரோமைடு $CH_2Br_2—CH_2Br$ ஆல்கஹால்-பொட்டாஷ்வுடன் வினை புரிந்து வயனைல் புரோமைடுவைத் தருகிறது. வயனைல் ஹாலைடு (vinyl halide), அரைல் ஹாலைடுவைப்போல், Sn^1, Sn^2 வினைகளை மிகவும் மெதுவாக நடைபெறச் செய்கிறது.

$$CH_2 = CH - \ddot{Br}: \longleftrightarrow \overset{\ominus}{\ddot{C}H_2} — CH = \overset{\oplus}{\ddot{Br}}:$$

பங்கீட்டில் உட்படாத (unshared) ஹாலஜனின் எலெக்ட்ரான்களும் II—ஆர்பிட்டலில் பங்கு கொள்கின்றன. இதனால் இரட்டைப் பிணைப்பின் π—ஆர்பிட்டல் விரிவடைகிறது. இதனால் கார்பன்-ஹாலஜன் பிணைப்பு வலுவடைந்து ஹால

ஜனை அயனியாக மாறவிடாமல் தடுக்கிறது. இதற்கு சான்ருக கார்பன்-ஹாலஜன் இடைதூரம் 1.69A. இது மெத்தில் குளோரைடுவிலிருக்கும் கார்பன்-ஹாலஜன் இடைத் தூரமான 1·77Aக்கும் குறைவு. இக்குறைவு இரட்டைப் பிணைப்பின் உடன் இசைவிஞலானது எனக் கருதப்படுகிறது.

6—6 பார:பினின் டைஹாலஜன் வழிபொருள்கள் (Dihalogen derivatives)

(i) மெத்திலீன் குளோரைடு $CH_2 Cl_2$:-

குளோரோ:.பார்மை (chloroform) சின்க்தூள் + நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் ஒடுக்கிஞல் மெத்திலீன் குளோரைடு கிடைக்கிறது. மெத்தில் குளோரைடுவை குளோரினேற்றம் செய்தும் மெத்திலீன் குளோரைடு பெறப்படுகிறது.

$$CHCl_3 + 2H \longrightarrow CH_2 Cl_2 + HCl$$
குளோரோ:.பார்ம்

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2 Cl_2 + HCl$$
மெத்தில் குளோரைடு

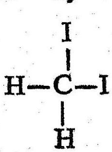
நிறமற்ற பளுவான நீர்மம் (ஒப்பு அடர்த்தி 1.337) (கொதிநிலை 42°C). இது ஒரு வார்னிஷ், வர்ணம் முதலியவைகளின் கரைப்பாஞகும். டீ விருந்து க:.பின் (caffeine) எடுக்க இது கரைப்பாஞகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. குளிருட்டியாக (refrigerant) பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(ii) மெத்திலீன் அயோடைடு (Methylene Iodide) $CH_2 I_2$

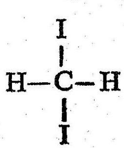
மற்றெரு பெயர் டை-அயோடோ மீத்தேன். அயோடோ:.பார்மை (Iodoform) கார ஆர்சனைட்டு கரைசலால் ஒடுக்கி $CH_2 I_2$ வை பெறலாம். பாஸ்பரசையும் ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தையும் (P+HI) ஒடுக்கியாக பயன்படுத்தலாம்.

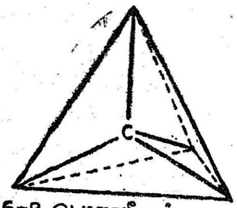
$$CHI_3 + 2H \longrightarrow CH_2 I_2 + HI$$
அயோடோ:.பார்ம் → மெத்திலீன் அயோடைடு

இது நிறமற்ற பளுவான நீர்மமாகும் (ஒப்பு அடர்த்தி 3.29) (கொதிநிலை 180°C) மெத்திலீன் அயோடைடு கீழுள்ள



அல்லது





6–2. டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பு

இரண்டு அமைப்புகளிலிருந்தால் இரு ஐசோமர்களிருக்க வேண்டும். அவ்வாறில்லாமல் ஒரே அமைப்புள்ள சேர்மமிருப்பதால் சீர்மையுள்ள டெட்ரஹீட்ரன் (படம் 6—2) அமைப்பாகத்தானிருக்க வேண்டும்.

(iii) *எத்திலீன் குளோரைடு* (Ethylene chloride)

$CH_2Cl\text{-}CH_2Cl.$

குளோரினை எத்திலீனுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஏத்திலீன் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{எத்திலீன்}}{CH_2 = CH_2} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{எத்திலீன் குளோரைடு}}{CH_2Cl - CH_2Cl}$$

இது ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 84°C. எத்தலீன் குளோரைடுவும் சோடியம் பாலிசல்ஃபைடுவும் (sodium polysulphide) சேர்ந்து தொகுப்பு ரப்பரான (synthetic rubber) தயோகோல் (Thiokol) என்ற செயற்கை ரப்பரை கொடுக்கின்றன.

எத்திலீன் டைபுரோமைடு என்ற சேர்மமும் ஒரு நீர்மமே. அதன் கொதிநிலை 132°C. இது டெட்ரா எத்தில் லெட் என்ற என்ஜின் இடிப்பை தடுக்கும் கரணியுடன் (anti knock agent) பெட்ரோலில் கலக்கப்படுகிறது.

(iv) *எத்திலிடீன் குளோரைடு* (Ethylidene chloride)

CH_3CHCl_2

அசெட்டால்டிஹைடுவுடன் (acetaldehyde) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடு வினைபுரிந்தால் எத்திலீடீன் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{அசெட்டால்டிஹைடு}}{CH_3CHO} + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{எத்திலிடீன் குளோரைடு}}{CH_3CHCl_2} + POCl_3$$

எத்திலிடீன் குளோரைடுவை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீர்க்கரைசலுடன் வினைபுரியச்செய்வித்தால் அசெட்டால்டிஹைடு கிடைக்கிறது. இதே வினையை எத்திலீன் குளோரைடுவுடன் செய்தால் கிளைகால் கிடைக்கிறது.

$$CH_3CHCl_2 + 2KOH \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

நிலையற்ற இடைச்சேர்மம்

இரு —OH தொகுதிகள் ஒரே கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் நிலையற்றதாகவிருக்கும்.

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2CH \end{matrix} \quad 2KOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2KCl$$

கிளைகால்.
(glycol)

6-7- *பாரஃபினின் டிரைஹாலஜன் வழி பொருள்கள்.* (Trihalogen derivatives) :

(i) *குளோரோஃபார்ம்* (chloroform $CHCl_3$)

நீர்ம எத்தில் ஆல்கஹால் அல்லது அசெட்டோனுடன் சலவைத்தூளைக் (bleaching powder) காய்ச்சி வடித்தால் குளோரோஃபார்ம் கிடைக்கப் பெறுகிறது. $CH_3 - CO - C$ அல்லது $CH_3 - CHOH-$ தொகுதியையுடைய கரிமசேர்மங்கள் யாவும் இவ்வினையைக் கொடுக்கின்றன.

(a) ஆல்கஹால் முதலில் அசெட்டால்டிஹைடுவாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்படுகிறது. குளோரினேற்றத்தால் அசெட்டால்டிஹைடு குளோராலாக மாறுகிறது. குளோரால் நீற்றிய சுண்ணும்பின் உதவியால் நீராற்பகுக்கப்பட்டு குளோரோஃபார்மாக மாறுகிறது. நீற்றிய சுண்ணும்பிற்கு பதில் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவையும் பயன்படுத்தலாம்.

$$CH_3CH_2OH + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHO + 2HCl$$
எத்தில் ஆல்கஹால்

$$CH_3CHO + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3CHO + HCl$$
அசெட்டால்டிஹைடு குளோரால்
(chloral)

$$2CCl_3CHO + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CHCl_3 + (HCOO)_2Ca$$
குளோரோஃபார்ம், கால்சியம் ஃபார்மேட்டு.

இம்முறையே மருத்துவமனைக்கு வேண்டிய குளோரோபார்மை தயாரிக்க பயன்புடுத்துகிருர்கள். குளோராலை தூய்மை

யான முறையிலே பிரித்து சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்து குளோரோ∴பார் பெறலாம்.

$$CCl_3CHO + NaOH \dashrightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

(b) அசைட்டோனிலிருந்து முதலில் டிரைகுளோரோ அசெட்டோன் (trichloro acetone) கிடைக்கிறது. இது $Ca(OH)_2$ உடன் வினைபுரிந்து குளோரோ∴பார்மை கொடுக்கிறது. இத்துடன் மானோ குளோரோ அசெட்டோனும், டை குளோரோ அசெட்டோனும் மாசுவாக கிடைக்கின்றன. இவை நஞ்சுப் பொருள்களாகும்.

$$\underset{\text{அசெட்டோன்}}{CH_3COCH_3} + 3Cl_2 \dashrightarrow \underset{\text{டிரைகுளோரோ அசெட்டோன்}}{CCl_3COCH_3} + 3HCl$$

$$2CCl_3COCH_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{\text{குளோரோ ∴பார்ம்}}{2CHCl_3} + \underset{\text{கால்சியம் அசெடேட்டு}}{Ca(CH_3COO)_2}$$

(c) கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு (CCl_4) மிகவும் எளிதாக கிடைப்பதால் அதை இரும்புத்தூள் நீராவி கலவையினால் ஒடுக்கி (reduction) $CHCl_3$ யை பெறலாம்.

$$CCl_4 + 2H \dashrightarrow CHCl_3 + HCl.$$

(d) அமெரிக்காவில் வியாபாரமுறையில் கீழ்க்கண்ட முறைபயன்படுத்தப்படுகிறது.

20% NaCl-கரைசலுடன் அசெட்டோனைச் சேர்த்து அதன் வழியே மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தினால் குளோரோ∴பார்ம் கிடைக்கப்பெறுகிறது.

குளோரோ∴பார்மின் பண்புகள்

நிறமற்றது. தீப்பிடிக்காதது. நீர்மம் (கொதி நிலை 61.62°C (ஒப்பு அடர்த்தி 1.5). நீரில் கரையாது. ஆனால் ஆல்கஹாலுடனும், ஈதருடனும் கரையும் தன்மையது. 1848-ஆம் ஆண்டில் சிம்ப்சன் (Simpson) என்பவர் மயக்க மருந்தாக பயன்படுத்தி, ரணசிகிச்சையின் போது நோயாளிகளின் வலி தெரியாமல் செய்தார். சீசாவில் 1% நீரற்ற எத்தில் ஆல்கஹாலுடன் கலந்து வைக்கப்பட்டுள்ளது. ஆல்கஹால் குளோரோ∴பார்மின் சிதைவுப் பொருளான கார்போனைல் குளோரைடுவுடன்

வினையுற்று எத்தில் கார்பனேட்டு, $(C_2H_5O)_2CO$, வாக மாற்று கிறது. கார்போனைல் குளோரைடு ஒரு நஞ்சுப்பொருள் எத்தில் கார்பனேட்டுக்கு நச்சுத்தன்மை கிடையாது.

$$\underset{\text{குளோரோஃபார்ம்}}{CHCl_3} + O \longrightarrow \underset{\text{கார்போனைல் குளோரைடு}}{COCl_2} + HCl$$

குளோரோஃபார்மை ஒரு முக்கிய கரைப்பான் உலர்ந்த நிலையில் அழுக்கை போக்க (dry cleaning) பயன்படுத்தப் படுகிறது.

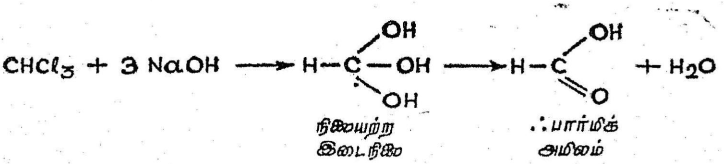
குளோரோஃபாரமின் வினைகள் :

(a)

$$CHCl_3 \xrightarrow{\text{Zn தூள் + நீர்}} CH_4 + 3HCl$$

$$CHCl_3 \xrightarrow[\text{Zn + HCl}]{\text{அதி வெப்பம்}} \underset{\text{மெத்திலீன் குளோரைடு}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

(b) குளோரோஃபார்ம் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



(c) *கார்பைல் அமீன் சோதனை* (carbylarmine test)

இச்சோதனை குளோரோபார்மையும், அனிலீனையும், மிக நுண்ணிய அளவிலும் கண்டுபிடிக்க பயன்படுத்தப்படுகிறது. கார்பைல் அமீன் அல்லது ஃபீனைல் ஐசோசயனைடு (Phenyl isocyanide) வெறுக்கும் நாற்றமுடையது எளிதில் கண்டுபிடிக்கக் கூடியது. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால்.

$$CHCl_3 + 3KOH + \underset{\text{அனிலீன்}}{C_6H_5NH_2} \longrightarrow \underset{\text{கார்பைல் அமீன்}}{C_6H_5NC} + 3KCl + 3H_2O$$

கரைசலை குளோரோஃபார்முடனும், அனிலீனுடனும் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் கார்பைல் அமீன் வெளிவருகிறது.

(ii) *புரோமோஃபார்ம்* இது குளோரோஃபார்ம் தயாரிக்கும் முறையிலேயே தயாரிக்கப்படுகிறது.

(iii) *அயோடோஃபார்ம்* (Iodoform), CHI_3.

(a) அயோடினையும் காரத்தையும் எத்தில் ஆல்கஹால் அல்லது அசெட்டோனுடன் சேர்த்து வினைபுரியச்செய்தால் அயோடோஃபார்ம் கிடைக்கிறது. கிடைக்கும் வழிமுறை (mechanism) குளோரோஃபார்மை ஒத்தாகும். CH_3-CO-C அல்லது $CH_3-CHOH-$ தொகுதி இவ்வினையை கொடுக்கிறது.

ஒரு முகவையில் சுமார் 100 க.செ.மீ. நீரில் 30 கி. சோடியம் கார்பனேட்டு அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைக்கப்படுகிறது. சுமார் 70°Cக்கு இக்கரைசலை சூடுபடுத்திக் கொண்டு பிறகு 20 க.செ.மீ. ஆல்கஹாலில் 10கி. அயோடின் கரைக்கப்பட்ட கரைசல் சொட்டு சொட்டாக சேர்க்கப்பட்டு நன்றாக கலக்கப்படுகிறது. கலவையை குளிரவைத்தால் அயோடோஃபார்ம் மஞ்சள் படிகமாக பிரிகிறது. வடிகட்டிப் பிரித்து, குளிர்ந்த நீரால் கழுவி, ஆல்கஹாலில் கரைத்து படிகமாக்கி தூய்மையாக்கப்பகிகிறது.

$$C_2H_5OH + 6NaOH + 4I_2 \longrightarrow CHI_3 + HCOONa + 5NaI + 5H_2O$$

(b) பொட்டாசியம் அயோடைடுவின் நீர்த்த ஆல்கஹால் அல்லது அசெட்டோன் கரைசலுடன் சிறிது சோடியம் கார்பனேட்டுவை கலந்து மின் பகுப்புக்கு (electrolysis) உட்படுத்தினால் அயோடோஃபார்ம் விளைகிறது.

அயோடோஃபார்மின் பண்புகள் :

வெண்மஞ்சள் நிறமுள்ள படிகம். உருகு நிலை 119°C. நீரில் கரையாது. சூடான ஆல்கஹாலில் கரையும். பதங்கமாகும் தன்மையையுடையது. கடுங்காரத்துடன் (caustic alkali) சூடுபடுத்தினால் ஃபார்மேட்டுவை கொடுக்கிறது.

$$CHI_3 + 4KOH \longrightarrow \underset{\text{பொட்டாசியம் ஃபார்மேட்}}{HCOOK} + 2H_2O + 3KI$$

சில்வர் தூளுடன் சூடுபடுத்தினால் அசெட்டிலீன் கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{அயோடோ ஃபார்ம்}}{2\,CHI_3} + 6\,Ag \longrightarrow 6\,AgI + \underset{\text{அசெட்டிலீன்}}{C_2H_2}$$

அயோடோஃபார்ம் ஒரு நச்சுக் கொல்லி (antiseptic).

(iv) ஃபுளூரோஃபார்ம், CHF_3

மெர்குரிக் ஃபுளூரைடுவை, ஃபுரோமோஃபார்ம் அல்லது அயோடோஃபார்முடன் வினைபுரியச் செய்தால், ஃபுளூரோஃபார்ம் கிடைக்கிறது. இது ஒரு நிலையான வாயு. விஷமற்றது.

6-8—பாரஃபினின் டெட்ரா ஹாலஜன் வழிபொருள்கள் (Tetra-halogen derivatives of paraffins)

(i) *கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு* (Carbon tetrachloride), CCl_4

(a) 40—60°Cல், மாங்கனீசு குளோரைடு அல்லது இரும்புத் தூள் வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில், கார்பன்டைசல்ஃபைடுவும், குளோரினும் சேர்ந்து வினைபுரிந்து கார்பன் டெட்ரா குளோரைடுவை தருகின்றன.

$$\underset{\text{கார்பன்டைசல்பைடு}}{CS_2} + 3\,Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு}}{CCl_4} + S_2Cl_2$$

(b) அமெரிக்காவில் இயற்கை வாயுவிலுள்ள மீத்தேனை 250°C —400°Cல் குளோரினேற்றம் செய்து கார்பன் டெட்ரா குளோரைடுவை பெறுகிறார்கள். HCl அதனுடைய உடன் விளைவு (bye product) பொருளாகும்.

(c) கார்பன்டைசல்ஃபைடுவை சல்ஃபர் குளோரைடு குளோரின் ஏற்றம் செய்கிறது.

$$CS_2 + 2\,\underset{\text{சல்ஃபர் குளோரைடு}}{S_2Cl_2} \longrightarrow CCl_4 + 6S$$

விளைந்த சல்ஃபரை கார்பன்டை சல்ஃபைடுவை தயாரிக்க பயன்படுத்தலாம்.

பண்புகள் :

CCl_4யை சிறந்த கரைப்பானாக பயன்படுத்துகிறார்கள். அது கொழுப்பு, ரப்பர் முதலியவைகளின் கரைப்பான். நிறமற்றது. அதி உஷ்ணத்தில் கூட நிலைத்த தன்மையுள்ளது. விஷமுள்ளது. தீப்பிடிக்காதது. தீயணைப்புத் திரவமாக பைரீன் (Pyrene) என்ற பெயரில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. துணிகளை உலர்ந்த முறையில் தூய்மையாக்க இதை பயன்படுத்துகிறார்கள். ஃபிரியான் (Freon, CF_2Cl_2, என்ற குளிர்விப்பு நீர்மம் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடுவிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு சூடான பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலால் சிதைக்கப்பட்டு பொட்டாசியம் குளோரைடு பொட்டாசியம் கார்பனேட்டு முதலியவைகளை கொடுக்கிறது.

$$CCl_4 + 6\ KOH \longrightarrow 4\ KCl + K_2CO_3 + 3\ H_2O$$

ஹெக்சாகுளோரோ ஈத்தேன் C_2Cl_6. சூடத்தைப்போன்ற மணமுடையது. கொசு முட்டைகளை ஒழிக்க பூச்சிக் கொல்லியாக பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(ii) *டைஃபுளுரோ, டைகுளோரோ மீத்தேன்,* CF_2Cl_2

இதற்கு ஃபிரியான் என்ற வியாபாரப் பெயர் உண்டு. கொதிநிலை —30°C, நிலையுள்ளது. மணமற்றது. அரிப்புத் தன்மையற்றது (non-corrosive). விஷமற்றது. தீப்பிடிக்காதது. குளிர்விப்பி நீர்மமாக பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$3\ CCl_4 + 2\ SbF_3 \xrightarrow{Sb\ Cl_5} 3\ C\ F_2Cl_2 + 2\ SbCl_3$$

கார்பன் டெட்ரா குளோரைடுவிலிருந்து ஆண்டிமோனி புளுரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்து கிடைக்கப் பெறுகிறது. ஆண்டிமோனி பென்ட்டா குளோரைடு வினை வேக மாற்றியாக இவ்வினையில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(iii) *டெட்ராஃபுளுரோ எத்திலீன்* $C_2\ F_4$

குளோரோஃபார்ம், ஆண்டி மோனி டிரைஃபுளுரைடுவுடன் 650°C-ல் வினைபுரிந்து இச்சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. சுலபமாக வெள்ளை பலபடி (Polymer) யாக்கலாம். பலபடியின் பெயர் டெஃப்லான் அல்லது ஃபுளுவான் (Teflon or Fluon). திராவகங்கள் இதை பாதிக்காது. மின் அரிதிற்கடத்தியாக (electric insulator) பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(iv) *டெட்ரா அயோடோ எத்திலீன்* (Tetraiodoethylene) C_2I_4

கால்சியம் கார்பைடு, அயோடினுடன், குறைவெப்ப நிலையில், வினைபுரிந்து C_2I_4, C_2I_2 போன்ற சேர்மங்களை கொடுக்கிறது.

$$Ca\ C_2 + 6\ I\ \text{(Potassium Iodide Solution of Iodine)} \longrightarrow Ca\ I_2 + C_2\ I_4$$

$$Ca\ C_2 + 4I \longrightarrow Ca\ I_2 + C_2\ I_2$$

டைஅயோடோ அசெட்டிலீன்.

வினாக்கள்

1. அல்கைல் ஹாலைடுகளை தயாரிக்கும் முக்கிய முறைகள் யாவை ?

2. S_N1, S_N2 வினைகளைப்பற்றி உனக்கு தெரிந்தவற்றை எழுதுக.

3. அல்லைல்ஹாலைடுவுக்கும் வயனைல் ஹாலைடுக்குமுள்ள வேறுபாடு என்ன ? அதற்கான காரணங்களை விவரி

4. கார்பன் டெட்ராகுளோரைடுவை தயாரிப்பது எப்படி ? அதன் பயன் யாது.

5. குறிப்பு எழுதுக :

   (a) பைரீன் (b) டெ.ஃப்லான் (c) குளோரால்.

6. புரொப்பைல் அயோடைடு KOH, AgCN, NH_4OH, Na முதலியவைகளுடன் வினைபுரிவதை விளக்குக.

7. அயோடோ.ஃபார்ம், குளோரோ.ஃபார்ம் இரண்டிற்குமுள்ள வேறுபாடு யாது ?

8. சோதனைச்சாலையில் அயோடோ.ஃபார்ம் தயாரிப்பது எப்படி ? கடுங்காரமான பொட்டாசுடன் அதன் வினையென்ன

9. அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் முக்கிய வினைகளை வழி முறையுடன் கொடுக்கவும்,

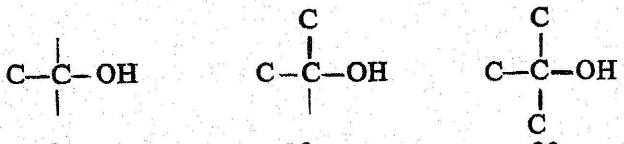
7. ஒற்றை ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள்

(Monohydric Alcohols)

7-1 ஒற்றை ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலை பெயரிடுதல் (nomenclature)

ஹைட்ராக்சி தொகுதியான—OH அலிஃபாடிக் கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் அதை ஆல்கஹால் என்று கூறுகிறோம். அரோமேட்டிக் ஹைட்ராக்சி சேர்மங்கள் ஃபினல் (phenol) என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

ஆல்கஹால்களை ஓரிணை ஆல்கஹால் (primary alcohol,) ஈரிணை ஆல்கஹால் (secondary alcohol) மூவிணை ஆல்கஹால் (Tertiary alcohol) என்று மூன்று விதமாக பிரிக்கலாம். ஹைட்ராக்சி தொகுதி ஓரிணை கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் ஓரிணை ஆல்கஹால் என்றும், ஈரிணை கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் ஈரிணை ஆல்கஹால் என்றும், மூவிணை கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் மூவிணை ஆல்கஹால் என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. இம்மூன்று ஆல்கஹால்களும் வெவ்வேறு வேகத்தில் வினை புரிகின்றன. வெவ்வேறு வினைகளைத்தருகின்றன.



ஓரிணை ஆல்கஹால் — ஈரிணை ஆல்கஹால் — மூவிணை ஆல்கஹால்

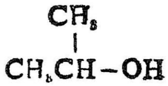
சாதாரண முறையில் பெயரிடுதல்

ஐந்து அல்லது ஐந்துக்கு குறைந்த கார்பன் அணுக்களையுடைய ஆல்கஹால்கள், வழங்கும் சாதாரண பெயரால்,

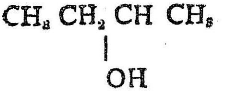
அழைக்கப்படுகின்றன. ஆல்கஹால் என்ற பெயரில் முடிகின்றன.

CH_3OH மெத்தில் ஆல்கஹால்

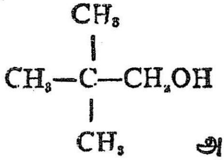
C_2H_5OH எத்தில் ஆல்கஹால்



ஐசோ புரோப்பைல் ஆல்கஹால்



ஈரிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால்

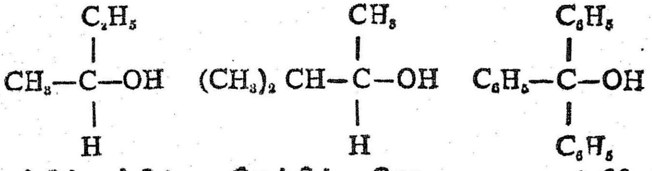


நியோ பெஆட்டைல் ஆல்கஹால் (Neopentyl alcohol)

$CH_2=CH.CH_2OH$ அல்லைல் ஆல்கஹால்

கார்பினால் முறையில் பெயரிடுதல்

$-\overset{|}{C}-OH$ என்ற தொகுதிக்கு கார்பினால் (carbinol) தொகுதி எனப் பெயர். மெத்தனாலில் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அடிப்படையில் பெயர் இருக்கும்.



மெத்தில் எத்தில் கார்பினால் — மெத்தில் ஐசோ புரோப்பைல் கார்பினால் — டிரை.'.பினைல் கார்பினால்

IUPAC *முறை*

மூல ஹைட்ரோ கார்பனில் கடைசியிலிருக்கும் 'ன்' க்கு பதில் 'னால்' என்று பிற்சேர்க்கை இருக்கும். இரண்டு —OH தொகுதிகளிருந்தால் 'டையால்' என்றும், மூன்று —OH தொகுதிகள் இருந்தால் 'டிரையால்' என்றும் பிற்சேர்க்கை (suffix) இருக்கும்—OH தொகுதி இருக்கும் இடம் எண்ணால் பெயருக்கு முன் குறிக்கப்பட்டிருக்கும்.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\ CH_3$$

2-பியூட்டேனுல்
(2-Butanol)

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

2-மெத்தில்-2-புரொப் பேனுல்
(2-Methyl—2— propanol)

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

1,3-பென்டேன் டையால்
(1,3 pentanediol)

$$CH_2=CH-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}-CH_2Cl$$

1-குளோரோ—3-பியூட்டீன்—2—ஆல்
(1-chloro—3-buten—2 ol)

ஹைட்ராக்சி தொகுதி முக்கிய தொகுதியாக இராமல் மற்ற தொகுதிகளுடன் இருந்தால், எண்ணும், அதற்குப்பின் ஹைட்ராக்சி என்ற பதமும் பயன்படுத்தப்படுகிறது,

$$CH_3-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}\ COOH$$

2,ஹைட்ராக்சி புரொப்பி யானிக் அமிலம்
(2-Hydroxy propiaric acid)

$$CH_3-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

4-ஹைட்ராக்சி-2-பென்ட் டனேன்.
(4-Hydroxy-2.pentanone)

7-2- *முக்கிய ஆல்கஹாலில்* (Important alcohols) *சில :*

முதல் ஐந்துபடிகள் (homologues) (a) மெத்தில் ஆல்கஹால் (d) எத்தில் ஆல்கஹால் (c) புரொப்பைல் ஆல்கஹால் (d) பியூட்டைல் ஆல்கஹால் (e) அமைல் ஆல்கஹால் முதலியவை.

7-2- (a) *மெத்தில் ஆல்கஹால்* (Methyl alcohol)

மெத்தனுல் (Methanol), மர நா.:.ப்தா (wood naphtha), மர சாராயம் (wood spirit) என்ற பெயர்கள் மெத்தில் ஆல்கஹாலுக்கு உண்டு.

தொகுப்பு முறை (synthetic process)

(i) நீராவியை செஞ்சூடாக்கிய கல்கரி (red hot coke) மீது பாய்ச்சினுல் ($C+H_2O \longrightarrow CO + H_2$) கார்பன் மானுக்சைடுவும் ஹைட்ரஜனும் கலந்த கலவை கிடைக்கிறது. இக்கலவையை நீர்வாயு (watergas) என அழைப்பர். இதை சுத்தி செய்து

அதன் பருமனளவில் பாதி ஹைட்ரஜன் வாயுவை கலந்து 200-300 வா.ம.அ. வில் சுமார் 350°–400°C வெப்ப நிலையில் வைக்கப்பட்டுள்ள சினக் ஆக்சைடு குரோமியம் ஆக்சைடு கல (Zing oxide + chromium oxide) வையின் மீது செலுத்தினால் சுமார் 20-25 சதவிகித வாயு மெத்தனாலாக மாற்றமடைகிறது.

$$(CO+H_2) + H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + 24{\cdot}6 \text{ கிலோ கரிலா}$$

மெத்தில் ஆல்கஹால்

(ii) மற்றொரு தொகுப்பு முறையில் CO-வும், H_2-வும், அழுத்தத்தில் அதிவெப்பநிலை சிங்க் ஆக்சைடு (ZnO) மேல் செலுத்தப்படுகிறது, இம்முறையில் அமெரிக்காவில் பல கோடி காலன் மெத்தில் ஆல்கஹால் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CO_2 + 3H_2 \xrightarrow{ZnO} CH_3OH + H_2O$$

மரத்திலிருந்து மெத்தனால்

பெரிய இரும்பு வாலையில், மரத்துண்டுகள், 350-400°C வெப்பநிலையில், 30 மணி நேரம், காற்றுபடாமல். காய்ச்சப் படுகிறது. வெளிவரும் ஆவி குளிர்விக்கப்பட்டு கீழ்க்கண்டவாறு பிரிக்கப்படுகிறது. இக்காய்ச்சி வடித்தலை சிதைத்து வடித்தல் (destructive distillation) என்பர்.

(i) மீதேன், கார்பன் மானாக்சைடு, கார்பன்டை ஆக்சைடு, நைட்ரஜன், முதலியவைகளைக் கொண்ட மரவாயு (woodgas).

(ii) மெத்தில் ஆல்கஹால் (2–4%), அசெட்டோன் (சுமார் 0.5%), அசெட்டிக் அமிலம், (சுமார் 7%) மற்றவைகளைக் (45%) கொண்ட பைரோலிக்னியச் அமிலம் (pyroligneous acid).

(iii) ∴பீனால் சேர்மங்களையுடைய (சுமார் 5%) மரத்தார் (wood tar).

(iv) வாலையில் விடப்பட்ட மரக்கரி (25%) எச்சம்.

மரத்திலுள்ள லிக்னின் (lignin) CH_3O-தொகுதியை உடைய தாகையால் மரம் சிதையும்பொழுது மெத்தில் ஆல்கஹால் உண்டாவதாக கருதப்படுகிறது. மரவாயு சிதைத்து வடித் தலுக்கு எரிபொருளாக பயன்படுகிறது. (ii) ம் (iii) ம் காய்ச்சி வடித்தலில் ஏற்பியில் சேகரிக்கப்படுகிறது. கலக்காமல் வைத்

திருந்தால் தார் கீழே படிந்து மேலே நீர்க்கலவை தனியாக நிற்கும். நீர்க்கலவையை பிரித்தெடுத்து செப்புப்பாத்திரத்தில் இட்டு காய்ச்சி வடித்தால் ஆவியாகி அசெட்டிக் அமிலம், மெத்தில் ஆல்கஹால், அசெட்டோன், நீர் முதலியவை வெளி வரும். இது சூடான சுண்ணாம்பு நீரினுள் செலுத்தப்படுகிறது. அசெட்டிக் அமிலம் கால்சியம் அசெட்டேட்டாக மாற்றப் படுகிறது. சுண்ணாம்பு நீரிலிருந்து வெளிவரும் ஆவி மெத்தில் ஆல்கஹால், அசெட்டோன், நீர் முதலியவைகளை கொண்டதாகும். இதை கால்சியம் ஆக்சைடுவுடன் வினை புரியச் செய்தால் நீர் நீக்கப்படுகிறது. மெத்தில் ஆல்கஹாலும் (கொதிநிலை 64.5°C), அசெட்டோனும் (கொதிநிலை 56°) விடப் பட்டுள்ளன. இவையிரண்டையும் பின்னக்காய்ச்சி வடித்தல் முறையால் பிரிக்கலாம்.

தூய்மையாக்கல்

மெத்தில் ஆல்கஹாலை மேலும் தூய்மையாக்க அதை கால் சியம் குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்யவேண்டும். $CaCl_2$. $4CH_3OH$ என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதுபடிக நிலையில் இருப்பதால் பிரிந்தெடுத்து, ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் அசெட் டோன் முதலிய மாசுகளை பிழிந்தெடுத்துவிட்டு, காய்ச்சி வடித் தால், தூய்மையான மெத்தனால் கிடைக்கும்.

மற்றொருமுறை மெத்தனாலை தூய்மையான ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் (oxalic acid) வினைபுரியச் செய்வதாகும். இவ் வினையில் மெத்தில் ஆக்சலேட்டு (Methyl oxalate) படிகம் எஸ்டராக கிடைக்கிறது. இதை நீரால் கழுவி சுத்தம் செய்து எடுத்துக்கொண்டு, பிறகு இத்துடன் கடுங்காரமான பொட்டா சைக் (KOH) கலந்து காய்ச்சி வடித்தால், நீரும் மெத்தனாலும் வடியும். இக்கலவையின் நீரை கால்சியம் ஆக்சைடுவால் நீக்கி மறுபடியும் காய்ச்சி வடித்தால் தூய்மையான மெத்தில் ஆல்கஹால் கிடைக்கும்.

பண்புகள் :

நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 64.5°C, எரியும், ருசி யுள்ளது. நஞ்சுப் பொருள். உட்கொண்டால் கண்ணைக் கெடுத்து குருடாக்கி விடும். அதிகமாக உட்கொண்டால் மூளை பாதிக்கப்பட்டு இறக்கவும் நேரிடலாம். எல்லா அளவி லும் நீருடன் கரையும் தன்மையுடையது. எத்தில் ஆல்கஹாலை குடிக்கமால் தடுக்க இது அத்துடன் சேர்க்கப்படுகிறது. மெத்

தில் ஆல்கஹால் சேர்க்கப்பட்ட எத்தில் ஆல்கஹாலை 'குடிக்கத் தகாத சாராயம் (denatured spirit) என்பர்.

சோடாலைமுடன் (Soda lime) சேர்த்து காய்ச்சினால் சோடியம் ஃபார்மேட்டு கிடைக்கிறது.

$$CH_3OH + NaOH \longrightarrow HCOONa + 2H_2$$

மெத்தில் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் (oxidation) செய்தால் முதலில் ஃபர்மால்டிஹைடு, பிறகு ஃபார்மிக் அமிலம், கடைசியாக கார்பன்டை ஆக்சைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3OH \xrightarrow{O} HCHO \xrightarrow{O} HCOOH \xrightarrow{O} CO_2$$

மெத்தில் ஆல்கஹால் (Methyl alcohol)	ஃபார்மால்டிஹைடு (Formaldehyde)	ஃபார்மிக் அமிலம் (Formic acid)

பயன்கள்

சாயங்கள் செய்யவும், மருந்துகள் செய்யவும் மூலப்பொருளாகவிருக்கிறது. வர்ணங்கள் பூச கரைப்பானாக பயன்படுகிறது. குடிக்கத்தகாத சாராயம் செய்ய பயன்படுகிறது. சில நாடுகளில் பெட்ரோலுடன் கலந்து என்ஜின் எரிமமாகவும் பயன்படுகிறது.

சோதனை

(1) சாலிசிலிக் அமிலத்துடன் (Salicylic acid) சேர்த்து, ஒரு துளி அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் தனக்கே உரித்தான வாசனையுள்ள மெத்தில் சாலிசிலேட்டு (methyl Salicylate) ஆவி வெளிவரும்.

(2) மெத்தில் ஆல்கஹாலை ஒரு சோதனைக் குழாயில் எடுத்துக் கொண்டு சிகப்பாக சூடுபடுத்திய காப்பர் கம்பிவலையை திடீரென அதற்குள் அமுக்கினால், ஆல்கஹால் பார்மால்டிஹைடுவாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்படும். செப்புக்கம்பி ஒடுக்கப்பட்டு தூய்மையான சிகப்பு நிறத்தை பெறும்.

(3) எத்தில் ஆல்கஹால் அயோடோ பார்ம் வினை (Iodoform reaction) யைத்தரும். மெத்தில் ஆல்கஹால் அவ்வினையைத்தராது.

குறிப்பு

மற்ற வினைகளுக்கு ஆல்கஹாலின் பொது வினைகளை பார்க்கவும் (7-5).

7-2 (b)— *எத்தில் ஆல்கஹால்* (Ethyl alcohol).

ஆல்கஹால் என்று பெயரிட்டு அழைப்பது எத்தில் ஆல்கஹாலையே குறிக்கும். இதை பழரசச் சாராயம் (Spirit of wine) என்றும் தானிய சாராயம் (grain alcohol) என்றும் கூறுவது வழக்கம். அமெரிக்கா போன்ற நாடுகளில் இதை எத்திலீன், அசெட்டிலீன் போன்ற அடைபடாத ஹைட்ரோ கார்பன்களிலிருந்து தயாரிக்கிறார்கள். பெரும்பாலான நாடுகளில் இது சர்க்கரை கரைசலிலிருந்து நொதித்தல் (fermentation) தயாரிக்கப் படுகிறது.

நொதித்தல் (Fermentation)

திராட்சை சர்க்கரையின் (glucose) நீர்த்த நீர்ம கரைசலில் சில ஈஸ்ட்டு (yeast) செல்களை கலந்து 20–30°C ல் சில மணி நேரங்கள் வைத்திருந்தால், கார்பன்டை ஆக்சைடு வெளிவந்து கொதிப்பதைப் போன்றதொரு காட்சியைக் காணலாம். இதுவே நொதித்தல். வெப்ப நிலை அதிகரிக்காது சர்க்கரையில் 95% எத்தில் ஆல்கஹாலாகவும், கார்பன்டை ஆக்சைடுவாக வும் மாறுகிறது.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,C_2H_5OH + 2CO_2$$

குளுகோஸ் → எத்தில் ஆல்கஹால்

ஈஸ்ட்டுவிலுள்ள என்சைம் (enzyme) என்ற புரதப் பொருள் இவ்வினையின் வினைவேக மாற்றியாக விருக்கிறது. ஈஸ்ட்டின் செல், சர்க்கரைக் கரைசலில், தானாக இனத்தை பெருக்கிக் கொண்டு வளருகிறது. ஒற்றை செல்லையுடைய தாவரமே ஈஸ்ட்டு எனக் கருதலாம். என்சைமின் வினை 20°C-லிருந்து 55°C வரையிலேயே நடக்கிறது. என்சைம் வினைக்கு உகந்த PH 2 லிருந்து 8 வரையிலாகும். 80°C க்கு வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால் அனேக என்சைம்கள் தங்களின் வினை ஆற்றலை இழந்து விடுகின்றன. நீரால் பகுக்கவும், ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யவும், ஒடுக்கவும், என்சைம்கள் பயன்படுகின்றன. குளுகோஸை ஆல்கஹாலாக மாற்றும் என்சைமின் பெயர் சைமேஸ் (Zymase), மால்ட்டோஸ் என்ற சர்க்கரையை குளுக்கோஸாக மாற்றும்

என்சைமின் பெயர் மால்ட்டேஸ் (maltase). கரும்புச்சர்க்கரை (cane sugar)யை குளுக்கோசாகவும், ∴பிரக்டோசாவும் (Fructose) மாற்றும் என்சைமின் பெயர் சுக்ரேஸ் (Sucrase) அல்லது இன்வர்ட்டேஸ் (Invertase) ஆகும். ஒரு சாவி ஒரு பூட்டைத் திறப்பது போல் ஒரு என்சைம் ஒரு வினையைத்தான் செய்ய வேண்டும். என்சைம்கள் நீரிலும், ஆல்கஹாலிலும் கரையும் தன்மையுடையவை. நடுநிலை உப்புகள் (neutral salts) அவை களை வீழ்படிவாக்கி விடும். என்சைம்கள் உயிரற்றவை.

எத்தில் ஆல்கஹால் தயாரிக்கும் நொதித்தல் முறை

(i) உருளைக்கிழங்கு, சோளம் அரிசி முதலியவைகளி லிருந்து ஸ்டார்ச்சு கிடைக்கிறது. இந்தஸ்டார்ச்சுடன் முளைக் கப்பட்ட பார்லி சேர்க்கப்படுகிறது. முளைக்கப்பட்ட பார்லியி லுள்ள மால்ட்டில் (malt) டயாஸ்டேஸ் (diastase) என்ற என்சைம் இருக்கிறது. இந்த என்சைம் நீரால் பகுக்கும் தன் மையைத் தூண்டும். இது ஸ்டார்ச்சை மால்ட்டோசாக (maltose) நீரால் பகுக்கிறது (hydrolyse). இந்த நொதித்தல் 50°Cல் நடக்க வேண்டும். இந்த வினை சுமார் 30 நிமிடத்தில் முடிந்து விடு கிறது. பிறகு

(2) வெப்பநிலையை 15°Cக்கு கொண்டுவந்து 'மால்ட்டேஸ்' என்ற என்சைமையுடைய ஈஸ்ட்டு அத்துடன் சேர்க்கப்படு கிறது. மால்ட்டோஸ் நீரால் பகுக்கப்பட்டு குளுகோசை தருகிறது.

(3) குளுகோசை, ஈஸ்ட்டிலுள்ள மற்றொரு என்சைமான சைமேஸ் (Zymase), ஆல்கஹாலாக மாற்றுகிறது. சுமார் 30°Cல் வினை நடைபெறுகிறது.

இம்மூன்று படிகளும் (steps) நடைபெற நான்கு நாட்கள் ஆகின்றன. படிகளின் வினைகளை கீழேகாண்க :

(1) $2(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \xrightarrow{\text{டயாஸ்டேஸ்}} n\,C_{12}H_{22}O_{11}$ (மால்ட்டோஸ்)

(2) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{மால்ட்டேஸ்}} 2\,C_6H_{12}O_6$
மால்ட்டோஸ் → குளுக்கோஸ்

(3) $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{சைமேஸ்}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$

ஒன்றாவது படியில் ஸ்டார்ச்சு டயாஸ்டேஸ் என்ற என்சைமின் உதவியால் நீரால் பகுக்கப்படுவதை கவனித்தோம். இதற்கு பதிலாக நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத்தினால் ஸ்டார்ச்சு நீரால் பகுக்கப்பட்டு குளுக்கோசையே தருகிறது. அமிலத்தை சுண்ணாம்பினால் நடுநிலையாக்கி பிறகு சைமேசையுடைய ஈஸ்ட்டுவை சேர்த்தால் நொதித்து ஆல்கஹால் விளைபொருளாக கிடைக்கும். இம்முறையில் விளைச்சல் (yield) குறைவு.

(ii) கரும்புச்சர்க்கரையை சுத்தி செய்யும் ஆலையில் கழிவாக கிடைப்பது கழிவுப்பாகுவாகும். (molasses). இதில் 30 சதவிகிதம் வரை கரும்புச்சர்க்கரை இருக்கும். இதை 10% சர்க்கரை இருக்கும் வரை நீர்த்துக் கொண்டு பிறகு சுக்ரேசையும் சைமேசையுமுடைய ஈஸ்ட்டுவை கலந்து நொதிக்க வைத்தால் எத்தில் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. நொதித்தல் முடிய மூன்று நாளாகும். வெப்பநிலை 21°லிருந்து 37 8°C வரையாகும்.

மேலே கூறிய இரண்டு முறையிலும் நொதித்து கிடைக்கும் ஆல்கஹால் 8-10% வந்தவுடன் நீக்கிவிட வேண்டும். ஆல்கஹாலின் சதவிகிதம் 1 5க்கு மேல் சென்றால் ஈஸ்ட்டு செல் இறந்து விடும் வினை நின்றுவிடும்.

ஆல்கஹாலுடன் ஃபியூசல் எண்ணை (Fusel cil), கிளிசரால் அசெட்டால்டிஹைடு, சக்சினிக் அமிலம், அசெட்டோன் முதலியவை கிடைக்கின்றன. இவைகளைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையில் பிரிக்கவேண்டும்.

வடித்துப் பிரித்த சாராயம் (Rectified spirit)

இதில் எத்தில் ஆல்கஹாலின் சதவிகிதம் 95 6 (எடை). நொதித்தலில் கிடைத்த ஆல்கஹாலின் கரைசல், கோஃபிக் காய்ச்சி வடித்தல் கலத்தில் (Coffey's still) வைத்து, வடிக்கப்படுகிறது. இதில் இரு பின்ன அடுக்குக் குழாய்கள் உண்டு. ஒன்றின் வழியாக நீராவியும் மற்றொன்றின் வழியாக ஆல்கஹால் ஆவியும் எதிர் திசையில் செல்லுகின்றன. நீராவி ஆல்கஹால் ஆவியை எடுத்துச் சென்று கலத்தின் உச்சியில் குளிர்விக்கிறது. இதிலிருந்து கிடைக்கும் ஆல்கஹாலை 'வடித்துப் பிரித்த சாரயம்' என்று கூறுவது வழக்கம்.

தனி ஆல்கஹால் (absolute alcohol) :

95.57% ஆல்கஹாலும் 4·43% நீரும் சேர்ந்த கலவை கொதிநிலை மாருக்கலவையாகும். (azeotropic mixture) ஆத லால் பின்னைக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் நீரற்ற தனி ஆல்க ஹாலை அடைய முடியாது. புதிய கால்சியம் ஆக்சைடுவை சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் 0·3% நீரையுடைய ஆல்கஹாலை பெறலாம். மீதியுள்ள நீரை கால்சியம் உலோகம் அல்லது மெக்னீசியம் உலோகத்துடன் காய்ச்சி வடித்தலின் மூலம் நீக்கலாம். ஆல்கஹாலில் நீர் கலந்திருக்கிறதா என்பதைக் காண கால்சியம் கார்பைடு அல்லது நீரற்ற காப்பர் சல்பேட்டு சேர்த்து வினை கவனிக்கப்படுகிறது. நீர் இருந்தால் கால்சியம் கார்பைடு அசெட்டிலீனை கொடுக்கும்; நீரற்ற காப்பர் சல்பேட்டு நீல நிறமாக மாறும்.

வியாபார முறையில் தனி ஆல்கஹாலை பெற கொதிநிலை மாரு மும்மைக் கலவையை பயன்படுத்துகிருர்கள். இந்த மூம் மைக்கலவை (ternary mixture)யில் 7·5% நீர்; 18·5% ஆல்க ஹால்; 74% பென்சீன் இருக்கிறது. இதன் கொதி நிலை 64·9°C 95% ஆல்கஹாலில் தகுந்த அளவு பென்சீனை சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் 64.90°Cல் கொதிநிலை மாருமும்மைக் கலவை வடிந்து நீரை அகற்றி விடுகிறது. பிறகு கொதிநிலை 68·3°Cக்கு ஏறுகிறது. 68.3°Cல் ஆல்கஹாலும் பென்சீனும் சேர்ந்த இரு நீர்மக் கலவை (binary mixture) வடிகிறது. பென்சீன் அகன்ற பிறகு நீரற்ற ஆல்கஹால் 78·3°Cல் வடிகிறது. பின்னஅடுக்கு (Fractionating Column) சரிவர இயங்கினுல் இம்முறையால் நீரற்ற ஆல்கஹாலை சுலபமாக பெறலாம்.

மெத்தில் கலந்த சாராயம் (Methylated Spirit)

இது வடித்துப் பிரித்த சாராயமும் (rectified spirit). சுமார் 10% மெத்தில் ஆல்கஹால், பிரிடீன் (pyridine) அல்லது பெட் ரோலியம் நாப்தாவும் கலந்த கலவையாகும்.

திறன் ஆல்கஹால் (Power alcohol)

ஆல்கஹாலை, பெட்ரோலுடனும் பென்சீனுடனும் கலந்து, என்ஜின்களில், எரிமமாக (fuel) பயன்படுத்துகிருர்கள். நீரற்ற ஆல்கஹாலாக விருந்தால்தான் பெட்ரோலுடன் கலக்கும். வடித்துப் பிரித்த சாராயம் கலக்காது. உலகத்தில் பெட்ரோ லின் பயன் அதிகமாவதாலும், பெட்ரோல் வற்றிப்போகும் தருணம் ஏற்படலாமென்ற ஐயமிருப்பதாலும் ஆல்கஹாலை

பெட்ரோலுடன் கலந்து பயன்படுத்துவது அவசியமாகிறது. இப்மாதிரி என்ஜினுக்கு பயன்படும் ஆல்கஹால் திறன் ஆல்கஹாலாகும்.

மெய்ப்பித்தல் சாராயம் (Proof Spirit)

இப்பெயர் வரிவிதிக்கும் துறையில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கொடுக்கப்பட்ட ஆல்கஹாலை வெடி மருந்தின் மேல் ஊற்றி பிறகு எரிய வைக்கவேண்டும். முதலில் ஆல்கஹாலும் பிறகு வெடி மருந்தும் எரிந்தால் அது மெய்ப்பித்தல் சாராயமாகும். அவ்வாறு எரியாவிடில் மெய்ப்பித்தல் சாராயத்திற்கும் அதிகமான நீரையுடைய ஆல்கஹால் என்று எடுத்துக்கொள்ளப் படும். இம்முறை பழைய முறை.

தற்பொழுது 57·1% (கன அளவு விகிதம்) ஆல்கஹாலை மெய்ப்பித்தல் சாராயம் என்று எடுத்துக்கொள்ளுகிறோம். 60°Fல் இதன் அடர்த்தி 0·91976 ஆகும். மெய்ப்பித்தல் சாராயத்திற்கு 10° மேல் (10° over proof) என்றால் கொடுக்கப்பட்ட சாராயத்தின் 100 பங்கை 110 (கன அளவு) ஆக நீர்த்தால் (dilute) மெய்ப்பித்தல் சாராயமாகும் என்று பொருள். 10° மெய்ப்பித்தல் சாராயத்திற்கு கீழ் (10° under proof) என்றால் கொடுக்கப்பட்ட சாராயத்தின் 100 பங்கிலிருக்கும் (கன அளவு ஆல்கஹால் 90 பங்கு மெய்ப்பித்தல் சாராயத்திலிருக்கும் ஆல்கஹாலுக்கு சமம் என்பது பொருள்.

ஆல்கஹாலையுடைய சில பானங்கள்

முக்கிய வகைகள் இரண்டு — ஒன்று காய்ச்சி வடித்த பானம்; மற்றொன்று காய்ச்சி வடிக்காத பானம். பானங்களில் வேண்டிய நிறங்கள் சேர்க்கப்பட்டிருக்கும்.

பெயர்		மூலப் பொருள்	ஆல்கஹாலின் சதவிகிதம்		
விஸ்கி	(Whisky)	பார்லிமால்ட்	35	(சுமார்)	காய்ச்சி வடித்தது
ரம்	(Rum)	கழிவுப்பாகு	35	,,	
பிராண்டி	(Brandy)	திராட்சை ரசம்	45	,,	
கின்	(Gin)	சோளம்	50	,,	
பீர்	(Beer)	பார்லிமால்ட்	5	(சுமார்)	காய்ச்சி வடிக்காதது
கள்ளு	(ale)	தென்னை, பனை	5	,,	
ஒயின்	(wine)	திராட்சை ரசம்	12	,,	
சிடார்	(cider)	ஆப்பிள் ரசம்	6	,,	

பண்புகள்

நிறமற்ற ஆவியாகும் நீர்மம் எரியும் ருசியைத் தரும். கொதிநிலை 78.5°C. 20°C-ல் அடர்த்தி 0·789. நீருடன் வெப்பத்தை உமிழ்ந்து கலக்கும் தன்மையது, கன அளவானது கலக்கும்பொழுது குறையும். உறைநிலை −114°C. ஆகையால் குறை வெப்ப நிலையை அளக்க வெப்ப மானியில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. நீரை உறிஞ்சும் தன்மையையுடையது. ஒரு நல்ல கரைப்பானாகும். நீல நிற சுடரை, எரியும் பொழுது, கொடுக்கிறது. குறை அளவில் உட்கொண்டால் ஊக்கமளிக்கும் (Stimulant) தன்மையது. அதிக அளவில் விஷமாகும் அயோடோபார்ம் சோதனையை கொடுக்கிறது.

பயன்கள்

மெத்தில கலந்த சாராயம் செய்யவும், ஈதர், எத்திலின், குளோரோஃபார்ம், அயோடோஃபார்ம், அசெடிக் அமிலம் தயாரிக்கவும் மூலப் பொருளாக விருக்கிறது. ஒளிப்புகும் சோப்பு தயாரிக்க பயன்படுகிறது. சாயம், ரேயான் தொழிற்சாலையில் பயன்படுகிறது. உறைதலை தடுக்க நீருடன் கலந்து என்ஜினை குளிர்விக்கும் நீராக, குளிர் நாட்டில், பயன்படுத்தப் படுகிறது. சாராய விளக்கிலும், மருத்துவ மனையில் வியாதிக் கிருமி கொல்லியாகவும் (sterilisation) பயன்படுகிறது.

குறிப்பு :— ஆல்கஹாலின் பொது வினைகளை பார்க்கவும் (7-5).

7-2 (c) புரொப்பைல் ஆல்கஹால் (Propyl alcohol)

இரண்டு ஐசோமர்கள் உண்டு. ஒன்று நார்மல் புரொப்பைல் ஆல்கஹால் (n-propyl alcohol). இதன் கொதிநிலை 97°C. எத்தில் ஆல்கஹால் நொதித்தலின் ஒரு முக்கிய விளைபொருளான ஃபியூசல் எண்ணெயை பின்னக் காய்ச்சி வடித்து இது பெறப்படுகிறது இதன் வாய்பாடு $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ ஆகும்.

மற்றொரு ஐசோமர் ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹாலாகும் (Isopropyl alcohol). இது ஒரு முக்கிய கரைப்பானாகும். இதன் வாய்பாடு $(CH_3)_2$ CHOH. இதை பெட்ரோஹால் (Petrohol) என்றும் அழைப்பதுண்டு. நகப்பாலிஷ், சவரப்பசை முதலியவைகள் செய்யப்படுகிறது. ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அசெட்டோனாக மாறுகிறது. கார் ரேடியேட்டர்களில் நீர் குளிர் பிரதேசத்தில், உறைவதை தடுக்க நீருடன் கலந்து பயன்படுத்துகிறார்கள். இதைத் தயாரிக்கும் முறைகள் :-

(i) அசெட்டோனை சோடியம் ரசக்கலவையால் (amalgam) ஒடுக்கி ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹாலை பெறலாம். அல்லது 150–180°C வெப்ப நிலையில் அதிக அழுத்தத்தில் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனுடன் சேரச் செய்து அசெட்டோனை ஒடுக்கலாம்.

$$CH_3 \cdot CO\ CH_3 + 2H \longrightarrow CH_3\ CHOHCH_3$$

அசெட்டோன் ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால்

(ii) பெட்ரோலியம் பிளத்தலில் கிடைக்கும் புரொப்பிலினை 25°C வெப்ப நிலையில் 85°C சல்பூரிக் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால ஐசோபுரொப்பைல ஹைட்ரஜன் சல்பேட்டு கிடைக்கிறது. இதை நீரால் பகுத்து பிறகு காய்ச்சி வடித்து ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் பெறப்படுகிறது.

$$CH_3CH = CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH\ (HSO_4)\ CH_3$$

புரொப்பிலின் ஐசோபுரொப்பைல் ஹைட்ரஜன் சல்பேட்டு

$$CH_3 \cdot CH(HSO_4)CH_3 + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2\ CHOH + H_2SO_4$$

7-2 (d) *பியூட்டைல் ஆல்கஹால்கள்* (Butyl alcohols)

நான்கு ஐசோமர்கள் இருக்கின்றன. அவையான

(1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ கொதிநிலை 117°C
நார்மல் பியூட்டனால்

(2) $(CH_3)_2\ CHCH_2OH$ கொதிநிலை 108°C
ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹால

(3) $CH_3 \cdot CH_2 . CH\ (OH) \cdot CH_3$ கொதிநிலை 99°C
ஈரிணை பியூட்டனால்

(4) $(CH_3)_3COH$ கொதிநிலை83°c
மூவிணை பியூட்டனால்

நார்மல் பியூட்டனால், அசெட்டோன், எத்தனால் முதலியவை அரிசி கோதுமை முதலிய ஸ்டார்ச்சு பொருள்களை C-அசெட்டோபியூட்டிலிகம் (C-acetobutylicum) என்பதால் கொதிக்கவைத்தால் கிடைக்கிறது. குரோட்டனால்டிஹைடுவை (crotonaldehyde) ஒடுக்கினாலும் நார்மல் பியூட்டனால் கிடைக்கிறது. இது நைட்ரோ செல்லுலோஸின் பெயின்ட்டிற்கு கரைப்பானாக பயன்படுகிறது. பியூட்டைல் அசெட்டேட்

$$CH_3CH=CH\cdot CHO+2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2OH$$

குரோட்டனால்டிஹைடு n-பியூட்டனால்

என்ற எஸ்டர் ஒரு பழ எஸன்ஸ் (fruit essence) ஆகும். இது n-பியூட்டனாலிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

ஐசோ பியூட்டனால், ஃபியூசல் எண்ணெயில் கிடைக்கிறது. இதை ஃபிஷர் டிராப்ச் (Ficher-Tropsch) தொகுப்பு முறையால் கார்பன்மானாக்சைடுவை, ஹைட்ரஜனால், நிக்கல் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், ஒடுக்கிப் பெறலாம். அது ஒரு லாக்கர் (lacquer) கரைப்பான். தொகுப்பு முறையில் கஸ்தூரி (musk) என்ற வாசனைப்பொருள் செய்ய பயன்படுகிறது.

ஈரிணை பியூட்டனால் n-பியூட்டிலீனிலிருந்து நீர் ஏற்றத்தால் (hydration) கிடைக்கப்படுகிறது n-பியூட்டிலின் பெட்ரோலியம் பிளத்தலில் உண்டாகும் உடன் விளைவுப்பொருளாகும். நீர் ஏற்றம் செய்ய சல்ஃபூரிக் அமிலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH=CH_2+H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CHOH\cdot CH_3$$

n-பியூட்டிலீன் ஈரிணை பியூட்டனால்

ஈரிணை பியூட்டனால் அரக்கு, மெழுகு, லாக்கர் முதலியவைகளுக்கு கரைப்பானாகப் பயன்படுகிறது. ஈரிணைபியூட்டனாலிலிருந்து ஹைட்ரஜன் நீக்கப்பட்டு மெத்தில்-எத்தில் கீட்டோண (methyl ethyl ketone-M.E.K) பெறப்படுகிறது. இது ஒரு முக்கிய

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CHOH\ CH_3 \xrightarrow{-2H} C_2H_5\ CO\cdot CH_3$$

மெத்தில் எத்தில் கீட்டோன்

மான கரைப்பான். பிசின், மெழுகு முதலியவைகளை கரைக்கிறது.

மூவிணை பியூட்டனால், ஐசோபியூட்டிலீனை நீர் ஏற்றம் செய்து கிடைக்கப்பெறுகிறது. இது நீரில் மற்ற ஐசோமர்களைப் போலல்லாமல் முழுவதுமாக கரையும் தன்மையுடையது. இது சிறந்த கரைப்பானல்ல,

$$(CH_3)_2C=CH_2 + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3C\cdot OH$$

ஐசோபியூட்டிலீன் அல்லது α-பியூட்டிலீன் — மூவிணை பியூட்டனால் (Tert butanol)

7·2 (e) அமைல் ஆல்கஹால் (Amyl alcohols)

அமைல் ஆல்கஹாலில் எட்டு ஐசோமர்கள் உண்டு. ஆல கஹால் கொதித்தால் முக்கியமான உடன் விளைவுப்பொருள் ஃபியூசல் எண்ணெயாகும். இது பளபளப்பான மஞ்சள் நிற எண்ணெ. துர்நாற்றமுடையது. இதன் முக்கிய கூறு ஐசோ அமைல் ஆல்கஹால் ஆகும். இத்துடன் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள அமைல் ஆல்கஹாலும் $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)CH_2OH$, நார்மல் அமைல் ஆல்கஹாலும், $CH_3 \cdot CH_2 CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, கிடைக்கின்றன. பென்ட்டேனை குளோரினேற்றம் செய்தும் அமைல் ஆல்கஹால் ஐசோமர்களை தயாரிக்கலாம். அமைல் ஆல்கஹால்களின் கலவையை பென்ட்டசால் (penta·ol) என்று கூறுவது வழக்கம். இன்று அமைல் அசெடேட்டாக மாற்றப்படுகிறது. அமைல் அசெட்டேட்டு ஒரு எஸ்டர். அது நைட்ரோ செல்லுலோஸ் லாக்கரை கரைக்கப்பயன்படுகிறது.

7-3- ஆல்கஹாலை தயாரிக்கும் முறைகள் : General methods of preparation of alcohols) :

(i) *அல்க்கைல் ஹாலைடுவை நீராற்பகுத்தல் :*

அல்க்கைல் ஹாலைடுவை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்கவைத்தால் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. ஈரமுள்ள சில்வர் ஆக்சைடுவிடன் அலக்கைல் ஹாலைடுவை வினைபுரியச் செய்தாலும் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. சில்வர் ஆக்சைடு பின் வினையில் ஒலிஃபின் விளைவதில்லை. KOH யை பயன்படுத்தும் பொழுது ஒலிஃபின் சில சமயங்களில் விளையும்.

$$C_2H_5I + AgOH \longrightarrow C_2H_5OH + AgI$$

(ii) *ஒலிஃபினை நீரேற்றம் செய்தல்* (Hydration of olefines).

நீரேற்றம் செய்ய புகையும் அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை யாவது டைபோரேனை (diborane) யாவது பயன்படுத்தலாம்.

(a) அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் ஒலிஃபின் முதலில் உறிஞ்சப்படுகிறது. அல்க்கைல் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டு என்ற கூட்டு விளைபொருள் கிடைக்கிறது. இதை நீராற்பகுத்தால் ஆல் கஹால உண்டாகிறது. இம்முறையில் எத்தலீன் எத்தில் ஆல் கஹாலையும், புரொப்பிலீன் புரொப்பைல் ஆல்கஹாலையும் கொடுக்கின்றன.

$$CH_2=CH_2+H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\cdot CH_2HSO_4$$
எத்தலின் — எத்தில் ஹைட்ரஜன் சல்பேட்டு

$$CH_3\cdot CH_2\cdot HSO_4+H_2O \longrightarrow CH_3\cdot CH_2OH+H_2SO_4$$
எத்தில் ஆல்கஹால்

$$CH_3\cdot CH=CH_2+H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\cdot CH(HSO_4)\cdot CH_3$$
புரொப்பிலீன்

$$CH_3CH(HSO_4)\cdot CH_3+H_2O \longrightarrow CH_3.CH(OH)\cdot CH_3+H_2SO_4$$
ஈரிணை புரொப்பைல் ஆல்கஹால்

நீரின் கூட்டு மார்க்கௌனிகாவ் விதிப்படி நடந்திருக்கிறது.

(b) டைபோரேன் (Diborane), B_2H_6, ஒற்றைபோரேனாக பிரிந்து ஒலிஃபினுடன் சேர்ந்து டிரை அல்க்கைல் போரேனைத்தருகிறது. இது கார்க்கரைசலில் ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்சைடுவால் (H_2O_2) பிரிக்கப்பட்டு ஓரிணை ஆல்கஹாலைத்தருகிறது. இதில் நீரின் கூட்டு 'எதிர்மார்க் கௌனிகாவ்' விதியில் நடைபெறுகிறது,

$$6\,CH_3\cdot CH=CH_2+B_2H_6 \xrightarrow[\text{ஈதர்}]{0^\circ C} 2(CH_3-CH_2-CH_2)_3.B$$
புரொப்பிலீன் — டிரை-n-புரொப்பைல் போரேன் (Tri-n-propylborane)

$$(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3B+3H_2O_2 \xrightarrow{NaOH} 3CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2OH+H_3BO_3$$
n-புரொப்பைல் ஆல்கஹால்

(iii) ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் ஒடுக்கம்

இவை இரண்டிலும் கார்பனைல் தொகுதியான $>C=O$ இருக்கிறது. இது சோடியத்தின் ரசக்கலவையும் நீரும் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்கப்படுகிறது. நிக்கல் வினை வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் கார்பனைல் தொகுதியுடன் சேர்ந்து ஆல்கஹாலை விளைவிக்கிறது இவ்வொடுக்கத்தில் ஆல்டிஹைடு ஓரிணை ஆல்கஹாலையும், கீட்டோன் ஈரிணை ஆல்கஹாலையும் தருகின்றன.

$$CH_3\cdot CHO+2H \longrightarrow CH_3\cdot CH_2OH$$
அசெட்டால்டிஹைடு — எத்தனால்

$$CH_3\,CO\,CH_3 + 2H \longrightarrow (CH_3)_2CHOH$$
டைமெத்தில் கீட்டோன் ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால்

(iv) *ஓரிணை அமீனும் நைட்ரஸ் அமிலமும்.*

நைட்ரஸ் அமிலம் ஓரிணை அல்க்கைல் அமீனுடன் வினை புரிந்து ஓரிணை ஆல்கஹாலை விளைவிக்கிறது.

$$C_2H_5\,NH_2 + HNO_2 \longrightarrow C_2H_5OH + N_2 + H_2O$$

(v) *கொழுப்பு அமிலத்தின் ஒடுக்கம் :*

கொழுப்பு அமிலங்கள் லித்தியம்-அலுமினியம்-ஹைட்ரைடு (Lithium aluminium hydride) $LiAlH_4$ ஆல் ஈதர் கரைசல் ஒடுக்கப்பட்டு ஓரிணை ஆல்கஹாலை கொடுக்கின்றன.

$$4\,R{\cdot}COOH + LiAlH_4 \xrightarrow[\text{10 நிமிடம் ஆவி மீள் கொதிப்பு}]{\text{நீரற்ற ஈதர்}} [R{\cdot}CH_2O]_4\,AlLi \xrightarrow{H^{\oplus}} R.\,CH_2OH + Li^+ + Al^{+3}$$
86%

(vi) *எஸ்டரை ஒடுக்கம் செய்தல் :*

(a) பவ்வால்ட்-பிளான்க் எஸ்டர் ஒடுக்கம் (Bouveault-Blanc Ester Reduction) :-

இம்முறை நீண்ட சங்கிலித்தொடரையுடைய அடைபடாத ஆல்கஹால் வேண்டும் பொழுது பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதில் தனி இரட்டைப்பிணைப்புக்கள் ஒடுக்கப்படுவதில்லை. எஸ்டருடன் எத்தில் ஆல்கஹாலும் சோடியமும் சேர்த்து நீராவித் தொட்டியில் வைத்து ஆவி மின் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தப்படுகிறது.

$$R\,COOR' + 4Na + 4C_2H_5OH \longrightarrow R.CH_2OH + R'OH_2 + 4C_2H_5ONa$$

(b) இயற்கையில் அகப்படும் அனேக தாவர, மிருகக்கொழுப்புகளும் எண்ணைகளும் வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனால் 220 வா.ம.அ.வில் ஒடுக்கப்படுகின்றன. இதில் 12 முதல் 18 கார்பன் வரையிலுமுள்ள ஆல்கஹால்கள் கிடைக்கின்றன. இரட்டைப்பிணைப்பு, கார்போனைல் தொகுதி முதலியவைகளும் இம்முறையில் ஒடுக்கப்பட்டுவிடுகின்றன. நீண்ட

சங்கிலித்தொடர் ஆல்கஹால்கள் $R.O.SO_3Na$ என்ற அழுக்கு நீக்கியை (detergent) தயார் செய்ய பயன்படுகிறது.

$$CH_3(CH_2)_3COOC_2H_5+2H_2 \xrightarrow[\substack{250^{\circ}C \\ 220 \text{ வா.ம.அ}}]{CuO\cdot CuCr_2O_4} \underset{94\%}{CH_3(CH_2)_3CH_2OH} + C_2H_5OH$$

காப்பர் குரோமைட்டு (Copper chromite) வினைவேகமாற்றியாக பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(vii) *கிர்க்னார்டு வினைபொருளின் வினைகள்* (Reactions of Grignard reagent).

(a) ஃபார்மால்டிஹைடு கிரிக்னார்டு வினை பொருளுடன் சேர்ந்து வினைபுரிந்துக் கொடுத்த கூட்டுப் பொருளை நீரால் பகுத்தால் (நீர்த்த அமிலத்தின் உதவியால்) ஓரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. எத்திலீன் ஆக்சைடு போன்ற ஈப்பாக்சைடுவுடன் (Epoxide) வினைபுரிந்து இரு கார்பன் அணுக்கள் அதிகமான ஓரிணை ஆல்கஹாலை கொடுக்கிறது.

$$R\cdot MgI + H\cdot CHO \longrightarrow R\cdot CH_2OMgI \xrightarrow{H_2O} R\cdot CH_2OH + MgI(OH)$$

$$R\cdot MgI + \underbrace{CH_2-CH_2}_{\diagdown O \diagup} \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OMgI \xrightarrow{H_2O} \underset{60\%}{R\,CH_2\cdot CH_2OH} + MgI\,(OH)$$

எத்திலீன் ஆக்சைடு

(b) ஃபார்மால்டிஹைடு தவிர, மற்ற ஆல்டிஹைடுவுடன் கிரிக்னார்டு வினைபொருள், வினைபுரிந்து ஈரிணை ஆல்கஹாலை கொடுக்கிறது.

$$R\,MgI + CH_3\cdot CHO \longrightarrow R-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OMgI}{C}}-CH_3$$

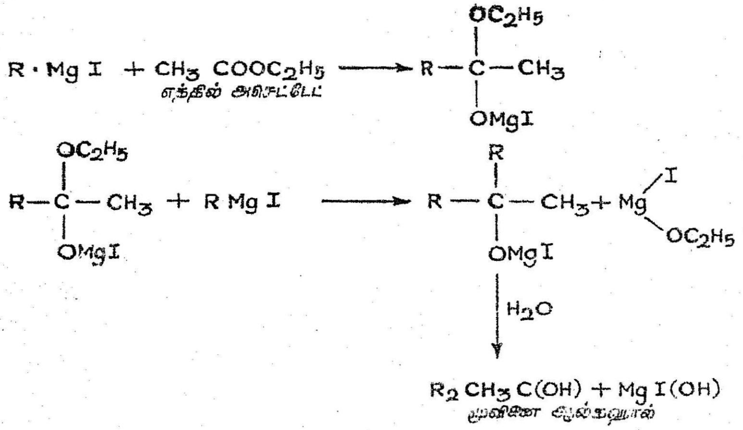
$$\downarrow H_2O$$

R-அல்க்கைல் தொகுதி

$$R-CH\,(OH)-CH_3 + MgI(OH)$$

ஈரிணை ஆல்கஹால்

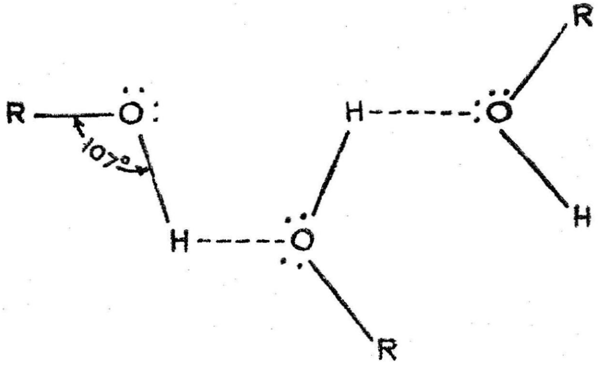
(c) கீட்டோன், அமிலகுளோரைடு (CH_3COCl போன்றது), அமில அமைடு, ஃபார்மேட்டுவை தவிர மற்ற எஸ்டர் (எத்தில் அசெட்டேட்டு போன்றது) முதலியவை கிரிக்னுர்டு வினை பொருளுடன் வினைபுரிந்துக் கிடைத்த கூட்டுப் பொருளை நீராற் பகுத்தால் மூவிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. உதாரணமாக எத்தில் அசெட்டேட்டுவை எடுத்துக் கொள்வோம்.



7-4. ஆல்கஹால்களின் பொதுப் பண்புகள்

ஆல்கஹால் படிவரிசையில் குறைந்த கார்பனையுடையவை யாவும் நீர்மங்கள் ஆகும். $C_{12}H_{25}OH$க்கு மேலுள்ள கார்பன்கள் மெழுகு போன்ற திண்மங்கள். 4 கார்பனிலிருந்து 7 கார்பன் வரையிலுமுள்ள ஆல்கஹால்கள் துர்நாற்றமுடையவை. 8 கார்பனிலிருந்து 12 கார்பன் வரையிலுமுள்ளவை இனிய மணமுடையவை. 12க்குமேல் அதிக கார்பனுடைய ஆல்கஹால்கள் மணமும் ருசியும் அற்றவை. மெத்தில், எத்தில், புரோப்பைல் ஆல்கஹால்கள் நீரில் எல்லா அளவுகளிலும் கரையும். மூலக்கூறு எடைஎண் அதிகமாக அதிமாக நீரில் கரையும் தன்மை குறைகிறது. கொதிநிலை ஒவ்வொரு கார்பனின் அதிகரிப்புக்கும் 20°C வீதம் படிவரிசையில் ஏற ஏற அதிகரிக்கிறது. ஓரிணை ஆல்கஹாலின் கொதிநிலை அதே கார்பன் அணுக்களையுடைய ஈரிணை மூவிணை ஆல்கஹால்களின் கொதிநிலையை விட அதிகம். ஆல்கஹால்களின் அடர்த்தி நீரைவிட குறைவு. சுமார் 0.8 ஆகும். ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இருப்பதால் (நீரை விட குறைந்த அளவில்) மூலக்கூறு இணக்கம் (association

of moles) ஏற்படுகிறது. குறைந்த ஆவியாகும் தன்மைக்கும் அதிக கொதிநிலைக்கும் இவ்விணக்கம் ஒரு காரணமாகும்.



ஆக்சிஜனின் பிணைப்புக்கோணம் 107°C. ஆக்சிஜனிலுள்ள இணைப்பில் பங்கு கொள்ளாத (unshared) எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள், ஹைட்ராக்சி தொகுதியை ஒரு லூயிகாரமாக ஆக்கிவிடுகின்றன.

சில முக்கிய ஆல்கஹால்கள்

படிவரிசையின் வாய்பாடு $C_nH_{2n+1}OH$

பெயர்	வாய்பாடு	கொதிநிலை °C	நீரில் கரையும் திறன் கி/100 கி நீர்
மெத்தில் ஆல்கஹால்	CH_3OH	64·5	∞
எத்தில் ஆல்கஹால்	C_2H_5OH	78·5	∞
n-புரொப்பைல் ஆல்கஹால்	C_3H_7OH	97	∞
ஐசோ புரொப்பைல் ஆல்கஹால்	C_3H_7OH	82	∞
n-பியூட்டைல் ஆல்கஹால்	C_4H_9OH	117	7·9
ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹால்	C_4H_9OH	107	10·0
ஈரிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால்	C_4H_9OH	99	12·5

மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால்	C_4H_9OH	83	∝
n-அமைல் ஆல்கஹால்	$C_5H_{11}OH$	138	2·7
n-ஹெப்டைல் ஆல்கஹால்	$C_7H_{15}OH$	176	0·09
n-ஆக்டைல் ஆல்கஹால்	$C_8H_{17}OH$	195	—

7-5. ஆல்கஹால்களின் பொது வினைகள்

(a) ஆல்காக்சைடு (alkoxide) விளைதல்

ஹைட்ராக்சில் தொகுதியில் ஆக்கிஜனுக்கும் ஹைட்ரஜனுக்கும் இடையேயுள்ள பிணைப்பு இவ்வினையில் ஈடுபடுகிறது. $R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{\ominus}$ என்பது அல்காக்சைடு அயனியாகும். ஆல்கஹாலுடன் ஆல்காக்சைடுவைவிட வீரியமுள்ள காரம் வினைபுரிந்தால் ஆல்காக்சைடு தொகுதி விளைகிறது. சோடியம் ஹைட்ரைடு (NaH), சோடியம் அமைடு ($NaNH_2$)கிர்க்ஞார்டு வினை பொருள் (RMg X)முதலியவை அம்மாதிரியான காரங்களாகும்.

$$ROH + NaH \longrightarrow RONa + H_2$$

$$R'OH + RMgX \longrightarrow R'OMgX + RH.$$

பொதுவாக ஆல்காக்சைடுவை தயாரிக்க ஆல்கஹாலுடன் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் வினைபுரிதல் வேண்டும்.

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2$$

வினையின் வேகம் ஓரிணை ஆல்கஹாலில் அதிகமாகவும், சற்று குறைவாக ஈரிணை ஆல்கஹாலிலும், மிகக் குறைவாக மூவிணை ஆல்கஹாலிலும் நடப்பதாகத் தெரிகிறது.

(b) ஹைட்ராக்சி தொகுதியை ஹாலஜனுல் பதிலீடு செய்தல்

இதில் ஆல்கஹாலிலுள்ள கார்பன்—ஆக்சிஜன் பிணைப்பு அறுபடுகிறது. இதற்கு பயன்படும் கரணிகள் பாஸ்பரஸ் டிரை குளோரைடு, பாஸ்பரஸ் டிரை புரோமைடு, பாஸ்பரஸ்டிரை அயோடைடு, பொட்டாசியம் அயோடைடுவும் பாஸ்பாரிக் அமிலமும் ($KI+H_3PO_4$), ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, தயோனைல் குளோரைடு (Thionyl chloride)

முதலியனவாகும். பாஸ்பரஸ் டிரைஹாலைடுகளையும், தயோனைல் குளோரைடுவையும் பயன்படுத்தும் பொழுது பிரிடீன் (Pyridine) உடன் சேர்ப்பது நல்லது. பிரிடீனை பயன்படுத்துவதின் நோக்கம் வினையின் பொழுது அமைப்பு மாற்றத்தை (rearrangement) தடுப்பதற்காகும்.

$$3\ C_2H_5OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{பிரிடீன்}} 3\ C_2H_5Cl + H_3PO_3$$

எத்தில் குளோரைடு — பாஸ்பரஸ் அமிலம்

(c) அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து எஸ்டரை கொடுத்தல் :

கரிம அமிலங்களும், கனிம அமிலங்களும் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து கரிமஉப்பான, எஸ்டரை (ester) கொடுக்கின்றன. தகுந்த நீர் நீக்கியுடன் (dehydrating agent) இருந்தால் வினை பூர்த்தி அடையும்,

$$C_2H_5OH + CH_3\ COOH \rightleftharpoons CH_3\ COOC_2H_5 + H_2O$$

அசெடிக் அமிலம் — எத்தில் அசெட்டேட்

$$C_2H_5OH + HCl \rightleftharpoons C_2H_5Cl + H_2O$$

எத்தில் குளோரைடு

(d) அடர்ந்தசல்ஃபூரிக் அமிலம் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிதல்

இது மூன்று விதமாக வினைபுரிகிறது :

(i) 100°Cல் எத்தில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டு விளைகிறது.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5\ HSO_4 + H_2O$$

எத்தில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டு

(ii) 165°Cல் அதிக அளவு சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஒலிஃபினைத் தருகிறது.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5\ HSO_4 \longrightarrow C_2H_4 + H_2SO_4$$

எத்திலீன்

(iii) 140°Cல் அதிக அளவில் ஆல்கஹால் இருந்தால் ஈதர் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O$$
$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{டை எத்தில் ஈதர்}}{C_2H_5OC_2H_5} + H_2SO_4$$

7-5 (c), (d) *வினைகளின் வழிமுறை*

இவ்வினைகளில் ஆல்கஹாலுடன் ஹைட்ரஜன் அயனி சேர்ந்து, பிறகு கார்பன் ஆக்சிஜன் பிணைப்பு அறுபட்டு, நீர் மூலக்கூறு நீக்கப்பட்டு 'கார்போனியம் அயனி' உண்டாகிறது.

$$CH_3\cdot CH_2\,OH \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3\,CH_2\,\overset{H}{\underset{\oplus}{O}}H \xrightarrow{-H_2O} CH_3\overset{\oplus}{C}H_2$$

$$CH_3CH_2^{\oplus} \underset{}{\overset{HSO_4^{\ominus}}{\rightleftharpoons}} C_2H_5HSO_4$$

$$CH_3CH_2^{\oplus} \underset{}{\overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} CH_2{=}CH_2$$

(e) *ஆக்சிஜன் ஏற்றம்*

(i) எத்தில் ஆல்கஹால் ஆவியை 250-300°C வெப்ப நிலையிலுள்ள காப்பரின் மேல் செலுத்தினுல் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்பட்டு அசெட்டால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3\cdot CH_2OH + O \longrightarrow CH_3\cdot CHO + H_2O$$

(i) எத்தில் ஆல்கஹால், பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால், ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்பட்டு அசெட்டால்டிஹைடுவை தருகிறது. அதிக நேரம் வினை புரிந்தால் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3\cdot CH_2OH + O \longrightarrow CH_3.CHO \xrightarrow{O} CH_3\,COOH$$

(iii) எத்தில் ஆல்கஹாலை குளோரின் உதவியால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அசெட்டால்டிஹைடுவாக மாறுகிறது. அதிக குளோரின் சேர்த்தால் குளோரால் (chloral) கிடைக்கிறது. இவ்வினையில் ஆல்கஹால் அதிக அளவிலிருந்தால் அசெட்டால் (acetal) கிடைக்கிறது.

$$CH_3\cdot CH_2OH + Cl_2 \longrightarrow CH_3.CHO + 2HCl$$
$$CH_3\cdot CHO + 3Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{குளோரால்}}{CCl_3\cdot CHO} + 3HCl$$
$$CH_3CHO + 2ROH \longrightarrow \underset{\text{அசெட்டால்}}{CH_3CH\,(OR)_2} + H_2O$$

(f) குளோரோஃபார்ம், அயோடோஃபார்ம் விளைதல்

எத்தில் ஆல்கஹாலானது சலவைத்தூள் (bleaching powder) நீர் கலவையுடன் வினை புரிந்து குளோரோஃபார்மை தருகிறது.

$$CH_3 \cdot CH_2OH \xrightarrow{Cl_2} CCl_3 \cdot CHO \xrightarrow{Ca(OH)_2} CHCl_3$$

குளோரோஃபார்ம்

$$CH_3 \cdot CH_2OH + 4I_2 + 6\,NaOH \longrightarrow CHI_3 + HCOONa + 5NaI + 5H_2O$$

குறிப்பு

மெத்தில் ஆல்கஹால் இவ்வினையை கொடுப்பதில்லை.

7-6. ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை, ஆல்கஹால்களின் வேறுபாடு

(a) லியூகாஸ் சோதனை (Lucas Test)

லியூகாஸ் வினைபொருள் என்பது அடர்ந்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் சின்க்குளோரைடு கரைந்திருக்கும் கரைசலாகும்.

ஓரிணை ஆல்கஹால் இந்த வினைபொருளுடன் (reagent) பல மணி நேரங்கள் வைத்திருந்தாலொழிய வினைபுரிவதில்லை. ஈரிணை ஆல்கஹால் இவ்வினை பொருளுடன் 5 நிமிடங்கள் கரைத்து வைத்திருந்தால் ஈரிணை ஆல்க்கைல் குளோரைடு தோன்றி இரு அடுக்குகளாக கரைசல் நிற்பதை பார்க்கலாம். மூவிணை ஆல்கஹால் இவ்வினைபொருளுடன் சேர்ந்தவுடனேயே மூவிணை அல்க்கைல் குளோரைடுவை தோற்றுவித்து அதை தனி மேல் அடுக்காக (layer) நிற்கும் படி செய்கிறது.

(b) அமில டைகுரோமேட்டுகரைசலால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தல்

ஓரிணை ஆல்கஹால் முதலில் ஆல்டிஹைடுவையும், மேலும் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது ஆல்கஹால், ஆல்டிஹைடு, அமிலம் மூன்றிலும் ஒரே எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்கள் உள.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3 \cdot CH_2\,CHO \xrightarrow{O} CH_3 \cdot CH_2COOH$$

n-புரொப்பைல் ஆல்கஹால் — புரொப்பியான் ஆல்டிஹைடு — புரொப்பயானிக் அமிலம்

ஈரிணை ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அதே எண்ணிக்கை கார்பன் அணுக்களையுடைய கீட்டோன் கிடைக்கிறது. இக்கீட்டோனை மேலும் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றம் செய்தால் குறைந்த கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3\,CH(OH)\cdot CH_3 + O \longrightarrow CH_3\,CO\,CH_3 + H_2O$$

ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் → டைமெத்தில் கீட்டோன்

$$CH_3CO\,CH_3 + 2O_2 \longrightarrow CH_3\,COOH + CO_2 + H_2O$$

அசெட்டிக் அமிலம்

மூவிணை ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் குறைந்த கார்பன் அணுக்களையுடைய கீட்டோன் கிடைக்கிறது. இக்கீட்டோனை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் மேலும் குறைந்த கார்பனையுடைய அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$(CH_3)_3\,COH + 4O \longrightarrow CH_3\,COCH_3 + CO_2 + 2H_2O$$

மூவிணை ஆல்கஹால் → டைமெத்தில் கீட்டோன்

$$CH_3\,CO\,CH_3 + 4O \longrightarrow CH_3\,COOH + CO_2 + H_2O$$

அசேட்டிக் அமிலம்

(c) ஹைட்ரஜன் நீக்கம் :

ஆல்கஹாலின் ஆவியை சூடுபடுத்தப்பட்ட நிக்கலின் மேல் செலுத்தினால் ஹைட்ரஜன் நீக்கப்படுகிறது.

ஓரிணை ஆல்கஹால் ஆல்டிஹைடுவையும் ஹைட்ரஜனையும் தருகிறது.

$$CH_3\cdot CH_2OH \longrightarrow CH_3\,CHO + H_2$$

எத்தில் ஆல்கஹால் → அசெட்டால்டிஹைடு

ஈரிணை ஆல்கஹால் கீட்டோனையும், ஹைட்ரஜனையும் கொடுக்கிறது.

$$CH_3\,CH\,OH\,CH_3 \longrightarrow CH_3\,CO\,CH_3 + H_2$$

ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் → அசெட்டோன்

மூவிணை ஆல்கஹால் ஒலிஃபினையும் நீரையும் கொடுக்கிறது

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OH \longrightarrow (CH_3)_2\,C=CH_2 + H_2O$$

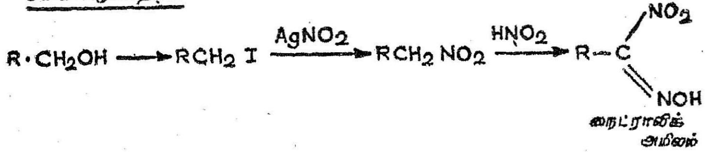
மூவிணை பியூட்டனால் → ஐசோபியூட்டிலீன்

(d) விக்டர் மேயர் முறை

ஆல்கஹால் முதலில் அல்க்கைல் அயோடைடுவாக மாற்றப்பட்டு பிறகு சில்வர் நைட்ரைட்டுவுடன் (silver nitrite) காய்ச்சி வடித்து நைட்ரோ–பாரஃபின் ஆக மாற்றப்படுகிறது. இந்த நைட்ரோ பாரஃபின்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் (Nitrous acid) வினைபுரியும் பொழுது வெவ்வேறு சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன.

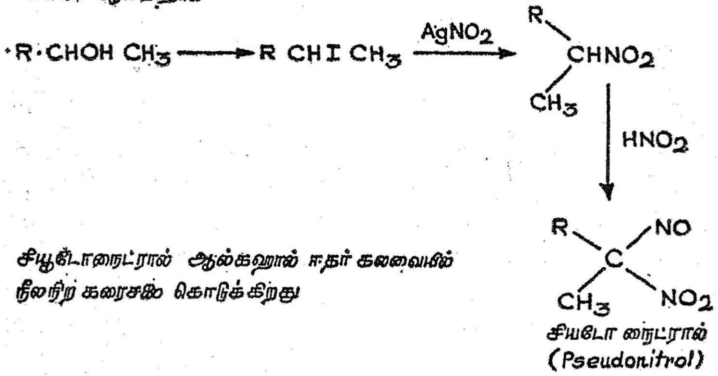
ஓரிணை ஆல்கஹால் :-

ஓரிணை ஆல்கஹால்

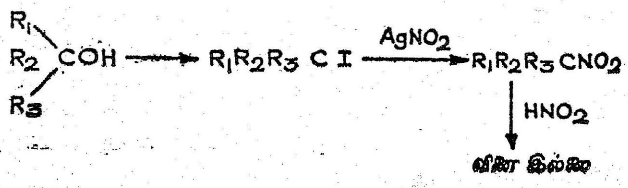


நைட்ராலிக் அமிலமானது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் கருஞ் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கும்.

ஈரிணை ஆல்கஹால்



மூவிணை ஆல்கஹால்



7-7. ஓரிணை ஆல்கஹாலை ஈரிணை ஆல்கஹால் ஐசோமராக மாற்றுதல்

n-புரொப்பைல் ஆல்கஹாலை அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினுல் புரொப்பிலீன் கிடைக்கிறது. இதை HI உடன் வினை புரியச் செய்து அயோடைடுவை பெற வேண்டும். இந்த அயோடைடு நீர்த்த பொட்டாசியம் கரைசலால் ஐசோபுரொப்பைல் அல்கஹாலாக மாற்றப் படுகிறது.

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2OH \rightarrow CH_3\ CH=CH_2 \rightarrow CH_3CHICH_3 \rightarrow (CH_3)_2CHOH$$

n-புரொப்பைல் ஆல்கஹால் (ஓரிணை) — புரொப்பிலீன் — ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் (ஈரிணை)

ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹாலை ஒரு ஓரிணை ஆல்கஹாலகும். இதையும் மேலே கூறியிருப்பதைப் போன்ற வினைகளுக்குட்படுத்தினுல் கடைசியாக மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$\underset{CH_3}{CH_3-\overset{|}{CH}-CH_2OH} \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow{HI} (CH_3)_3\,CI \xrightarrow{KOH} (CH_3)_3\,C\,OH$$

ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹால் (ஓரிணை) — ஐசோ பியூட்டிலீன் — மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால்.

வினாக்கள்

(1) அசெட்டிலீன் ஆரம்பித்து (a) எத்தில் ஆல்கஹால் (b) மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால் முதலிய இரண்டையும் எப்படி தொகுப்பாய்?

(2) எப்படி தனி ஆல்கஹால் (absolute alcohol) தயாரிக்கப் படுகிறது,

(3) ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை ஆல்கஹால்களை வேறு படுத்தும் சோதனைகள் யாவை?

(4) எத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்து (a) குளோரோபார்ம் (b) ஈதர் (c) எத்திலீன் (d) எத்தில் அசெட்டேட் முதலியவை எப்படி தயாரிக்கப்படுகின்றன.

(5) மெத்தில் ஆல்கஹாலின் தயாரிப்பையும், வினைகளையும் பற்றி கூறு. எத்தில் ஆல்கஹாலும். மெத்தில் ஆல்கஹாலும் எப்படி வேறுபடுகின்றன?

8. பல் ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலும் அடைபடாத ஆல்கஹாலும்

(Polyhydric alcohols and unsaturated alcohol)

8-1 கிளைக்கால் (glycol)

இது இரு ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளையுடைய சேர்மமாகும். இரு ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் ஒரே கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள $CH_2(OH)_2$ என்ற வாய் பாடையுடைய சேர்மம் கிடைப்பதில்லை. $CH_2(OH)_2$ யை மெத்திலீன்கிளைக்கால் என்று கூறலாம். மெத்திலீன் கிளைக்கால் (methylene glycol) கிடைக் காததற்கு காரணம் இரு ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் ஒரே கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்டிருந்தால் அச்சேர்மம் நிலையான, தன்மையுடன் இருக்காது. நீர் நீக்கம் ஏற்படும் என்பதாகும்.

கிளைக்கால் என்று பொதுவாக கூறும் சேர்மம் எத்திலீன் கிளைகாலை குறிப்பதாகும். இதன் வாய்பாடு HOH_2C-CH_2OH. இதை தயாரிக்கும் முறைகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

8-(a). தயாரிப்பு முறைகள்

(i) எத்திலீன் புரோமைடுவை பொட்டாசியம் கார்பனேட்டு வின் நீர்த்த கரைசலுடன் சேர்த்து ஆவிமீள் கொதிப்புக்கு (reflux) உட்படுத்தினால் கிளைக்காலை கிடைக்கிறது. கரைசலின் நீரை ஆவியாக போக்கியபிறகு, கிளைக்கால் ஈதர் ஆல்கஹால்

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + K_2CO_3 + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2KBr + CO_2$$

எத்திலீன் டைபுரோமைடு — எத்திலீன் கிளைக்கால்

கலவையால், சாறு இறக்க (extract) வேண்டும் அல்லது எத்தலீன் டைபுரோமைடுவை பொட்டாசியம் அசெட்டேட்டுவின் உதவியால் கிளைகால் டை அசெட்டேட்டுவாக மாற்றி பிறகு இதை NaOH கரைசலால் நீர் பகுப்புக்கு உட்படுத்தினால் கிளைக்கால் கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + CH_3COOK \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OOCCH_3 \\ | \\ CH_2OOCCH_3 \end{array} \xrightarrow{NaOH} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

எத்திலீன் டைபுரோமைடு — கிளைகால் டை அசெட்டேட்டு — கிளைக்கால்

(iii) எத்திலீன் ஹைபோகுளோரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரின் கிடைக்கிறது. இதை 70°Cல் நீர்த்த சோடியம்பை கார்பனேட்டு கரைசலின் உதவியால் நீராற்பகுத்தால் கிளைக்கால் கிடைக்கிறது. ஹைபோகுளோரஸ் (hypochlorous) அமிலத்தை சலவைத்தூள் கார்பன் டை ஆக்சைடு கலவையிலிருந்து பெறலாம்.

$$CH_2 = CH_2 + HClO \xrightarrow{0^\circ C} \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

எத்திலீன் குளோரோஹைட்ரின்

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} + NaHCO_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + NaCl + CO_2$$

கிளைக்கால்

(iii) ∴பார்மால்டிஹைடு (formaldehyde), நீராவி, கார்பன் மானாக்சைடு இம்மூன்றையும் 700 வா. ம. அ. வில் 200°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் கிளைக்காலிக் அமிலம் (glycollic acid) கிடைக்கிறது. இதன் மெத்தில் எஸ்டரை 200°Cல் 30 வா. ம. அவில் ஹைட்ரஜனால், குரோமைட் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், ஒடுக்கினால் அதிக அளவில் கிளைக்கால் கிடைக்கிறது.

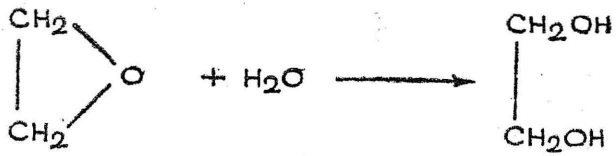
$$H\cdot CH + CO + H_2O \xrightarrow[\text{700 வா.ம.அ}]{200^\circ C} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow{CH_3OH} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$$

கிளைக்காலிக் அமிலம் — மெத்தில் கிளைகால்லேட்டு

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xleftarrow[H_2\ 30\ \text{வா.ம.அ}]{\text{குரோமைட்}\ \sim 200^\circ C}$$

கிளைக்கால்

(iv) எத்திலீன் ஆக்சைடுவை நீரால் பகுத்தால் கிளைக்கால் கிடைக்கும்.



கிளைக்கால்

8-1 (b). *பண்புகளும் பயன்களும்*

இனிமையான சிரப் நீர்மம் மணமற்றது. அதன் அடர்த்தி 15°Cல் 1·127. அதன் கொதிநிலை 197°C. ஈதரில் கரையாது. ஆல்கஹாலிலும் நீரிலும் எல்லா அளவிலும் கரையும்: உருகுநிலை —11·5°C ஆக இருப்பதால் குளிர் பிரதேசத்தில் நீருடன் கலந்து உறையாமலிருப்பதற்காக கார் ரேடியேட்டர்களில் ஊற்றப்படுகிறது. அதன் நைட்ரோ வழிபொருள் வெடிமருந்தாகும். அது விஷத்தன்மையுள்ள ஆக்சாலிக் அமிலத்திற்கு ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் மாறுகிறது. நீருக்கு பதிலாக ஏரோபிளேனின் என்ஜினை குளிர்விக்கப் பயன்படுகிறது. அதன் கொதிநிலை அதிகமாகவிருப்பதே இதற்குக் காரணம். உரோம நெசவில் மசகுவாக பயன்படுகிறது. செல்லுலோஸ் நைட்ரேட்டுவின் கரைப்பானாக பயன்படும் செல்லோசால்பு (Cellosolve) எத்திலீன் கிளைகாலின் மானோ எத்தில் ஈதர் CH_2OH, $CH_2O\ C_2H_5$ ஆகும். கிளைகாலின் பலபடி மசகுவாக (lubricant) பயன்படுகிறது. கிளைகால் டெரிதாலேட்டு (glycol terephthalate) விலிருந்து தயாரிக்கப்படும் பலபடியே, டாக்ரான் அல்லது டெரிலின் என்ற தொகுப்பு இழை (synthetic fibre) பொருளாகும்.

8-1 (c)—*கிளைக்காலின் வினைகள்*

(i) கிளைக்கால் சாதாரண வெப்ப நிலையில் சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து சோடியம் கிளைக்காலேட்டுவை (sodium glycolate) தருகிறது. 160°Cல் சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து டைசோடியம் கிளைகாலேட்டுவை கொடுக்கிறது. இவ்வினையின் போது

ஹைட்ரஜன் வெளிவருகிறது. இரண்டு சேர்மங்களும் நீரால் பகுக்கப்பட்டு கிளைக்காலை கொடுக்கக்கூடியவை.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + Na \longrightarrow \begin{matrix} CH_2ONa \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{Na} \begin{matrix} CH_2ONa \\ | \\ CH_2ONa \end{matrix}$$

சோடியம் கிளைக்காலேட்டு — டைசோடியம் கிளைக்காலேட்டு

(ii) பாஸ்பர்ஸ் பென்ட்டாகுளோரைடுவுடன் எத்திலீன் டைகுளோரைடுவை கொடுக்கிறது.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2PCl_5 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl$$

(iii) அமிலத்துடன் எஸ்டர் உண்டாகிறது. கிளைகால் டைஓலியியேட்டு, கிளைகால் டைபால்மிடேட்டு இவை இரண்டும் எஸ்டர்கள். இவை உலர்ந்த முறையில் சுத்தி செய்யும் சோப்புகளாக பயன்படுகின்றன.

(iv)
$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + HCl \xrightarrow{160°C} \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + H_2O$$

எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரின் அல்லது குளோரோ எத்தில் ஆல்கஹால்

(v) நீர் நீக்கும் கரணியான சல்ஃபூரிக் அமிலம் அல்லது சிங்க்குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால், அசெட்டால்டிஹைடு கிடைக்கிறது. எத்திலீன் ஆக்சைடு கிடைப்பதில்லை.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = CHOH \longrightarrow CH_3CHO$$

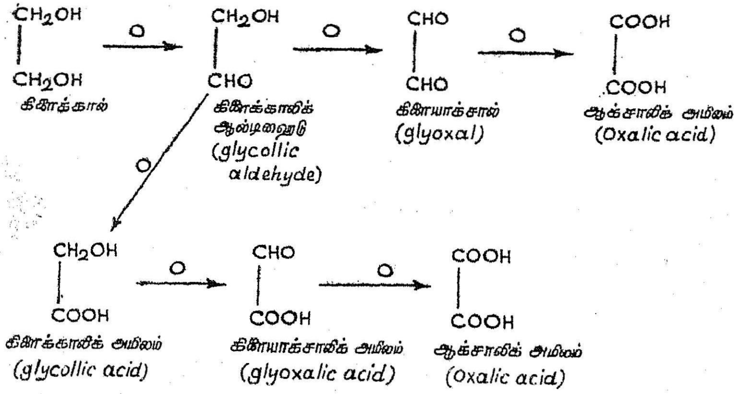
அசெட்டால்டிஹைடு

(iv) பொட்டாசியம் பர் அயோடேட்டு (Potassium per iod-ate) அல்லது லெட் டெட்ரா அசெட்டேட்டுவை (Lead tetra-acetate) கிளைக்காலுடன் வினைபுரியச் செய்தால், ஆக்சிஜன்

ஏற்றம் செய்யப்பட்டு, C—C பிணைப்புஉடைபட்டு, ஃபார்மால்டி ஹைடு கிடைக்கிறது.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{O} \underset{\text{ஃபார்மால்டிஹைடு}}{2HCHO} + H_2O$$

(vii) தகுந்த ஆக்சிஜன் ஏற்றும் கரணிகள் கிளைக்காலை வெவ்வேறு ஆல்டிஹைடுகளாகவும் அமிலங்களாகவும் மாற்றுகின்றன.



8-1 (d). கிளைக்காலின் அமைப்பு (Structure of glycol)

பண்பறி பகுப்பு முறையாலும், அளவறிபகுப்பு முறையாலும் கிளைக்காலின் விகித வாய்பாடு (empirical formula) CH_3O என்று தெரிகிறது. அதன் மூலக்கூறு எடை எண் 62 ஆகவிருப்பதால் அதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_2H_6O_2$ என்பதாகும்.

சோடியம் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுவை இடப்பெயர்ச்சி செய்வதாலும் பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடு அத்துடன் வினைபுரிந்து எத்திலீன் டைகுளோரைடுவான $C_2H_4Cl_2$வை கொடுப்பதாலும் இரு-OH தொகுதிகள் இருக்கின்றன வென்பது உறுதி.

எத்திலீன் டைபுரோமைடு விலிருந்து எத்திலீன் கிளைக்கால் தொகுக்கப்படுவதால் எத்திலீனைப் போல் இரு கார்பன் அணுக்களும் நேராக பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

எத்திலீன் கிளைக்காலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கிளையாக்சால் கிடைப்பதால் இரு —OH தொகுதிகளும் இரு கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஆகையால்
CH_2OH என்பது கிளைக்காலின் வாய்பாடாகும்.
CH_2OH

வினைகளாவன :—

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2Na \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2ONa \\ | \\ CH_2ONa \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ \end{array} + 2PCl_5 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2POCl_3 + 2HCl$$

CH_2OH எத்திலீன் டைகுளோரைடு

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array}$$

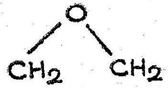
கிளைக்கால் கிளையாக்சால்

தொகுப்பு

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + 2KOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2KBr$$

எத்திலீன் டைபுரோமைடு கிளைக்கால்

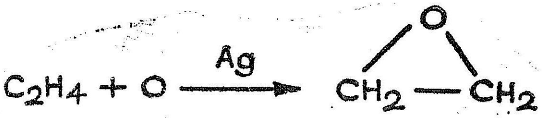
8-2. எத்திலீன் ஆக்சைடு (Ethylene oxide)



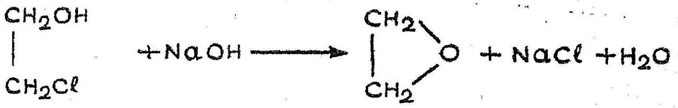
ஓர் ஆக்சிஜன் அணு இரு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்திருந்து சேர்மம் ஒரு சங்கிலித் தொடர் சேர்மமாக விருந்தால் அத்தொகுதியை ஈப்பாக்சி (Epoxy) என்று அழைப்பர். எத்திலீன் ஆக்சைடுவை ஈப்பாக்சி ஈத்தேன் (epoxyethane) என்று கூறலாம். இத்தொகுதியை ஆக்சிரேன் oxirane) என்றும் கூறலாம்.

8-2(a) தயாரிப்பு

(i) எத்திலீனையும் காற்றையும் அதிக அழுத்தத்தில் 200-400°C வெப்பநிலையில் சில்வர் வினைவேகமாற்றியின் மீது செலுத்தினால் எத்திலீன் ஆக்சைடு கிடைக்கிறது.

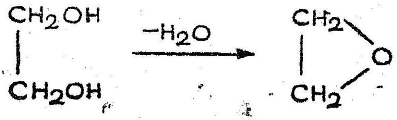


(ii) எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரினை, அடர்ந்த கார சோடா கரைசலுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் எத்திலீன் ஆக்சைடு கிடைக்கிறது.



எத்திலீன் குளோரோ ஹைடரின் — எத்திலீன் ஆக்சைடு

(iii) எத்திலீன் கிளைக்காலை 500°Cல் காய்ச்சினால் நீர் நீக்கப் பட்டு எத்திலீன் ஆக்சைடு கிடைக்கிறது.

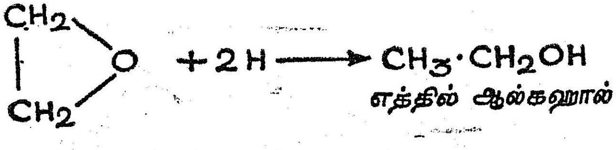


8-2 (b). எத்திலீன் ஆக்சைடுவின் பண்புகள், பயன்கள்

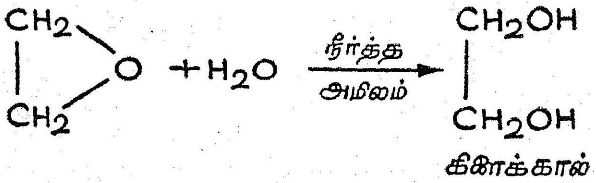
இதை ஒரு உள் ஈதர் (inner ether) எனலாம். 10% CO_2 வுடன் சேர்த்து T-வாயு அல்லது ஈடாக்ஸ் என்ற பெயரில் தாவரங்களின் பூச்சிக்கொல்லியாக பயன்படுகிறது. செல்லோசால்வு (cellosolve) என்ற கரைப்பானை தயாரிக்க பயன்படுகிறது நீருடன் கலந்து கிளைக்காலை கொடுக்கிறது. கொதி நிலை 13·5°C. நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் இம்மூன்றிலும் கரைகிறது. எத்தனால்மீன்கள் பால்மம் (emulsion) கொடுக்கும் பொருளாகப் பயன்படுகிறது.

8-2 (c). **எத்திலீன் ஆக்சைடுவின் வினைகள்**

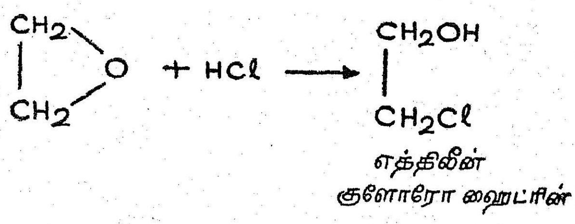
(i) பிறவி நிலை ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து எத்தில் ஆல்கஹாலை கொடுக்கிறது.



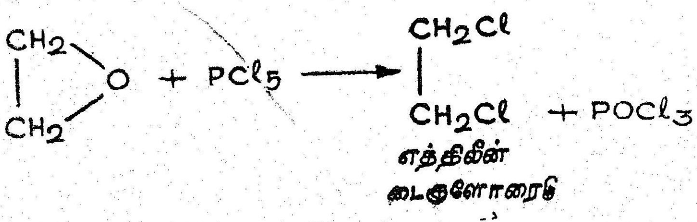
(ii) நீருடன் கலந்து கிளைக்காலை தருகிறது.



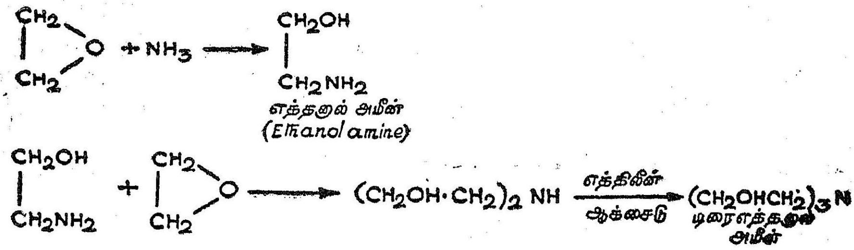
(iii) ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் கலந்து எத்திலீன் குளோரோஹைட்ரினைத் தரும்.



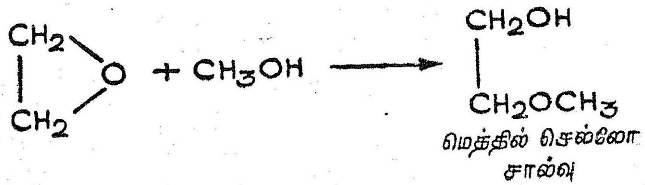
(iv) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் எத்திலீன் டைகுளோரைடுவைத் தருகிறது.



(v) எத்திலீன் ஆக்சைடு அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து மூன்று அமீனே ஆல்கஹால்களின் கலவையைத் தருகிறது.



(vi) எத்திலீன் ஆக்சைடுவை மெத்தனுலுடன் அதி அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தினுல் கிளைக்கால் மெத்தில் ஈதர் (methyl cellosolve) அல்லது மெத்தில் செல்லோசால்வு கிடைக்கிறது. எத்தில் ஆல்கஹாலுடன் எத்தில் செல்லோசால்வு கிடைக்கிறது.



8-3. *கிளையாக்சால்* (glyoxal)

இது ஒரு டை ஆல்டிஹைடு. மஞ்சள் நீர்மம் (கொதிநிலை 51°C). சுலபமாக பலபடியாகிறது. ஆல்கஹால், ஈதர் முதலியவைகளில் சுலபமாக கரையும்.

(i) குறைந்த வினைச்சலில் எத்தனுல், அசெட்டால்டிஹைடு அல்லது கிளைக்காலை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து பெறப்படுகிறது.

(ii) அதிக அளவில் பைசல்ஃபைட்டு சேர்மமாக பாரால்டிஹைடுவிலிருந்து கிடைக்கப் பெறுகிறது. பாரால்டிஹைடு (paraldehyde), 50% நீர்ம அசெட்டிக் அமிலம், டை ஆக்சான், செலினியஸ் அமிலம் (seleneious acid) முதலியவைகளை ஆவியின் கொதிப்புக்கு (reflux) உட்படுத்தினுல் கிளையாக்சால் கிடைக்கிறது.

$$(CH_3CHO)_3 \xrightarrow{\text{செலினியஸ் அமிலம்} + \text{அசெட்டிக் அமிலம்}}$$

பாரால்டிஹைடு

$$\xrightarrow{NaHSO_3} CHO{\cdot}CHO{\cdot}2\,NaHSO_3{\cdot}H_2O$$

(iii) கிளைக்கால் காற்றின் உதவியால் ஆவி நிலையில் 250—300°C-ல் காப்பர் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்பட்டு கிளையாக்சாலை கொடுக்கிறது.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[O_2]{250\text{—}300^\circ C} \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + 2\,H_2O$$

கிளையாக்சாலை ஹைட்ரஜனால் ஒடுக்கினால் கிளைக்கால் கிடைக்கிறது. ஃபெலிங்கரைசலை (Fehling solution) கிளையாக்சால் ஒடுக்காது. α-ஹைட்ரஜன் இல்லாததால் காரக்கரைசலின் முன்னிலையில் கன்னிசாரோ வினையைக் (Cannizzaro reaction) கொடுக்கிறது,

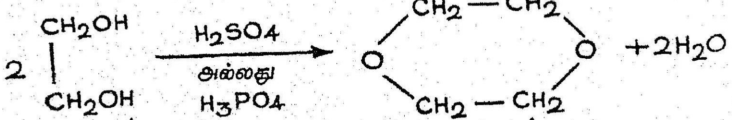
$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + NaOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COONa \end{matrix}$$

சோடியம் கிளைக்காலேட்

8-4. டைஆக்சான் (Dioxan)

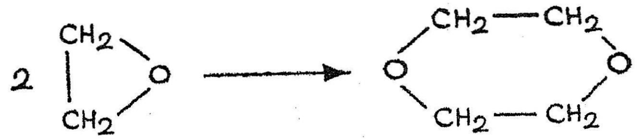
இது செல்லுலோஸ் அசெட்டேட்டு, பிசின், கொழுப்பு அமிலம் முதலியவைகளின் சிறந்த கரைப்பானாகும். விஷமுள்ளது. கொதிநிலை 102°C. நீருடனும், கரிம கரைப்பான்களுடனும் கரையும் தன்மையுடையது, மூலக்கூறு எடை எண்ணைக் கண்டுபிடிக்கும் சோதனைகளில் கரைப்பானாக பயன்படுகிறது.

(i) கிளைக்காலை, சிறிது சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடனாவது அடர்ந்த பாஸ்பாரிக் அமிலத்துடனாவது காய்ச்சி வடித்தால் டை ஆக்சான் கிடைக்கிறது.



கிளைக்கால் டை ஆக்சான்

(ii) எத்திலீன் ஆக்சைடுவை 4% சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் இருபடியாக்கினால் டையாக்சான் கிடைக்கிறது.



8-5. *கிளிசரால்* (glycerol) *அல்லது கிளிசரின்*

1779-ம் ஆண்டில் ஷெல்லி (Scheele) என்பவர் முதலில் இதை ஆலிவ் எண்ணெயிலிருந்து தயாரித்தார். 1811-ஆம் ஆண்டில் செவ்ரியூல் (chevreul) என்பவர் தாவர எண்ணெகளும் (நல்லெண்ணெய், கடலை எண்ணெய், தேங்காய் எண்ணெய் முதலியவை) கொழுப்புகளும், மீன் எண்ணெய்களும், கிளிசராலைக் கொண்ட சேர்மங்கள் என்று நிருபித்தார். பால்மிடிக் அமிலம் (Palmitic acid), ஸ்டீரிக் அமிலம் (stearic acid), ஒலியிக் அமிலம் (oleic acid) முதலியவை ஆல்கஹாலான் கிளிசாராலுடன் வினை புரிந்து கிளிசரைடுகள் (glycerides) என்ற எஸ்டர்களை கொடுக்கின்றன. எளிய கிளிசரைடுகளும் கலப்பு கிளிசரைடுகளும் சேர்ந்த கலவையே தாவர எண்ணெய்களும், கொழுப்புகளும் ஆகும். தாவர எண்ணெய்களை (அல்லது கொழுப்புகளை) சூடான கடுங்காரக் கரைசலினால் (caustic alkali solution) நீர்ப் பகுப்புக்கு உட்படுத்தினால், கொழுப்பு அமில உப்புக்களும், கிளிசராலும், கிடைக்கின்றன. கொழுப்பு அமில உப்புக்களே அன்றாடம் நாம் பயன்படுத்தும் சோப்பு (soap). இம்மாதிரியான நீரால்பகுப்பை சோப்பாக்குதல் (saponification) என்ற பெயரால் அழைப்பது வழக்கம். நீரால் பகுத்த பிறகு கிடைக்கும் கரைசலில், அதிக அளவில் சாதாரண உப்பைச் சேர்த்தால் சோப் வீழ்படிவாகிவிடும். சோப் வீழ்படிவான பிறகு எஞ்சியிருக்கும் கலவையை காரம் இழந்த கரைசல் (spentlye) என்ற பெயரால் அழைப்பது வழக்கம்.

8-5 (a). *கிளிசராலின் தயாரிப்பு*

(i) ஆல்கஹால் நொதித்தலில் 3% கிளிசரின் கிடைக்கிறது. நொதித்தலின்பொழுது சோடியம் சல்ஃபைட்டுவை (Na_2SO_3) சேர்த்த கிளிசரீனின் சதவிகிதத்தை 25% வரை உயர்த்தலாம். இதை முதலில் ஜர்மனி நாட்டில் 1912-ஆம் ஆண்டில் நியுபர்க் (Newberg) என்பவர் கண்டுபிடித்தார்.

(ii) காரம் இழந்த கரைசலிலிருந்தும் (spent lay) கிளிசரீனைப் பெறலாம். கிளிசரீன் தனிகாரம், கொழுப்பு, சோடியம் குளோரைடு முதலியவை காரம் இழந்த கரைசலில் இருக்கும். நீர்த்த

HClலையும், அலுமினியம் சம்பேட்டுவையும் இக்கரைசலுடன் சேர்த்தால் கொழுப்பு அமிலமும் அலுமினியம் சோப்புவும் வீழ்படிவாகிவிடுகின்றன. இதை வடிகட்டிப் பிரித்து வடி நீருடன் சிறிது காரம் கலந்து காரநிலைக்கு கொண்டு வந்து அடர்வாக்கப்படுகிறது. சோடியம் குளோரைடு வீழ்படிவாகிபிரிகிறது. வீழ்படிவை நீக்கிக் கொண்டே கரைசல் குறை அழுத்தத்தில் ஆவியாக்கப்படுகிறது. ஏனெனில் மாசுள்ள கிளிசரீன் கொதிநிலையில் சிதையும் தன்மையை உடையது. கிளிசரீன் (எச்சத்தில்) 80%ம் சோடியம் குளோரைடு 10%ம் வரும் வரை இது தொடருகிறது. கருநிறத்தைப் போக்க கிளர்வுற்ற கரியுடன் (activated charcoal) சேர்த்து கொதிக்க வைத்து பிறகு குறை அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. கொள்கலத்தில் கிடைக்கும் கிளிசரீன் 99.8-99.9% வரை தூய்மையுடையது.

(iii) ‘இனிமை நீர்’ (sweet water) என்ற மூலக்கரைசலிலிருந்தும் (mother liquor) கிளிசரீனை தயாரிக்கலாம். மெழுகுவத்தி செய்ய பாரஃபின் மெழுகும், (paraffin wax) கொழுப்பு அமிலமும் தேவை. கொழுப்பு அமிலத்தைப் பெற திண்ம கொழுப்புவானது அதிக அழுத்தத்தில் நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் நீரால் பகுக்கப்படுகிறது. திண்ம கொழுப்பு அமிலம் பிரிகிறது இதை நீக்கப்பட்டபின் எஞ்சியதே ‘இனிமை நீர்’ ஆகும்.

(iv) தொகுப்பு முறை: பெட்ரோலியத்தை பிளக்கும் பொழுது, புரொப்பிலீன் என்ற அடைபடாத ஹைட்ரோகார்பன், 30% வரை வெளிவரும் வாயுவில் இருக்கிறது. புரொப்பிலினிலிருந்து கீழ்க்கண்ட தொகுப்பு முறையில் கிளிசரின் கிடைக்கப்பெறுகிறது.

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[500°C]{Cl_2} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[NaOH]{5\%}$$

புரொப்பிலீன் 500°C அல்லைல் குளோரைடு NaOH

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

அல்லைல் ஆல்கஹால்

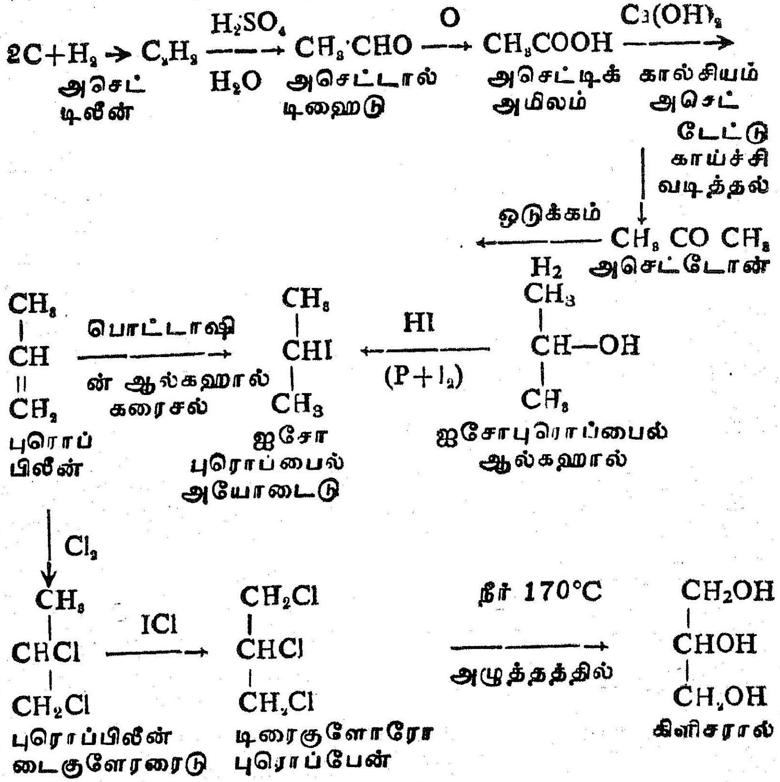
$$\downarrow 15°C,\ Cl_2 + H_2O$$

$$\begin{array}{ccc} CH_2OH & & CH_2OH \\ | & 150°C\text{ல்} & | \\ CHOH & \longleftarrow & CHCl \\ | & NaOH\text{ கரைசல்} & | \\ CH_2OH & & CH_2OH \end{array}$$

கிளிசரின் — கிளிசரால் β-மானோ குளோரோ ஹைட்ரின்

இம்முறையில் விளைச்சல் அதிகம். செலவு குறைவு.

(v) கார்பனிலிருந்து கிளிசரினைத் தொகுத்தல்



8-5 (b) கிளிசராலின் பண்புகளும் பயன்களும்

கிளிசரின் நிறமற்ற,மணமற்ற சிரப் (syrupy) நீர்மம். அதன் அடர்த்தி 1.265. ஆல்கஹாலிலும் நீரிலும் கரையும். ஈதரிலும் குளோரோஃபாரமிலும் கரையாது. நீரை கிரகிக்கும் தன்மையுடையது. தூய்மையான கிளிசரின் 290°Cல் காய்ச்சினால் வடிகிறது. உப்பு அல்லது நீர் கலந்திருந்தால் கொதிநிலையில் சிதைகிறது. கிளுக்கோஸைவிட குறைந்த இனிப்பையுடையது. நச்சுக் கொல்லும் தன்மையுண்டு. வழவழப்பைக் கொடுக்கும்.

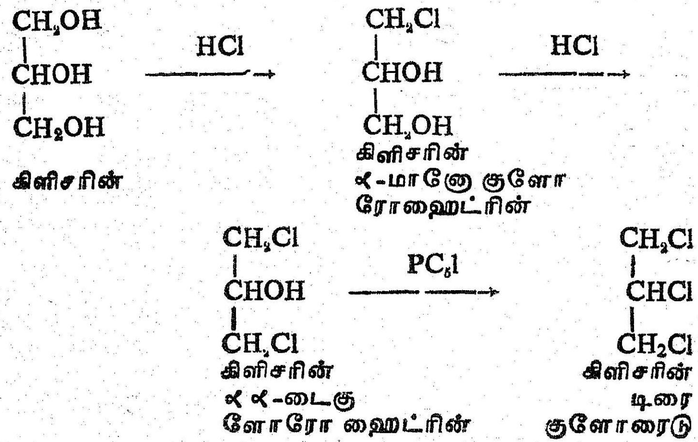
பொட்டாசியம் பைசல்பைட்டுடன் ($KHSO_3$) சூடுடுத்தினால் மூக்கை பாதிக்கும் அக்ரோலின் (acrolein) வெளிவருகிறது. போராக்ஸ் (Borax) கரைசலுடன் பினால்ப்தாலின் (phenolphthalein) சொட்டுக்களை சேர்த்தால் இளஞ்சிவப்பு (pink) நிறம்

உண்டாகிறது இத்துடன் கிளிசராலைக் கலந்தால் இது மாறிவிடுகிறது. சூடுபடுத்தினால் திரும்பவும் நிறம் வருகிறது. அமிலம் கலந்த நீர்த்த $KMnO_4$ கரைசலுடன் சூடு படுத்தினால் CO_2 வெளிவந்து நிறமும் நீக்கப்படுகிறது. இவை மூன்றும் கிளிசரீனின் தனிசோதனையெனக் கொள்ளலாம்.

சவரசோப்புகளில் வழவழப்பைக் கொடுக்க பயன்படுகிறது. நெசவில் பயன்படுகிறது. மருந்துடன் கலக்கப்படுகிறது. ஆகாரத்தில் இனிப்பை உண்டாக்கவும் பாதுகாக்கவும் பயன்படுகிறது. பிளாஸ்டிக் செய்யவும், இங்க் செய்யவும், ஒளிபுகும் சோப்பு (transparent soap) செய்யவும் பயன்படுகிறது. குளிர் பிரதேசத்தில் காரின் கார்ப ரேட்டரில் நீர் உறையாமலிருக்க நீருடன் சேர்ந்த கலவையாக பயன்படுத்துகிறார்கள் நைட்ரோ கிளிசரின் செய்ய பயன்படுகிறது.

8-5 (c) *கிளிசரினின் வினைகள்*

(i) சல்ஃபூரிக், நைட்ரிக், ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து மானோ அல்லது டிரை எஸ்டர்களை கொடுக்கிறது.



நைட்ரிக் அமிலத்துடன், கிளிசரின் டிரைநைட்ரேட்டு கிடைக்கிறது. இதை டிரைநைட்ரோ கிளிசரீன் என்ற பெயரால் அழைப்பதுண்டு.

(ii) கிளிசராலை நீரை அகற்றும் கரணிகளான $KHSO_4$ P_2O_5 முதலியவைகளுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அக்ரோலின் கிடைக்கிறது. இது ஒரு அடைபடாத ஆல்டிஹைடு.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}$$

அகரோலின்

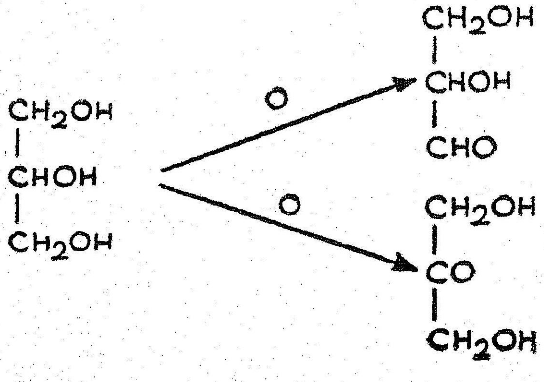
(iii) நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் கிளிசரிக் அமிலத்தின் (glyceric acid) வழியாக டார்ட் ரோனிக் அமிலத்தை (Tartronic acid) கொடுக்கிறது. அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலத்தைப் பயன் படுத்தினால் 80% கிளிசரிக் அமிலம் மாத்திரம் கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHO \end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

கிளிசரால்டிஹைடு (glyceral dehyd) — கிளிசரிக் அமிலம் (glyceric acid) — டார்ட் ரோனிக் அமிலம் (Tartronic acid)

80% கிளிசரிக் அமிலம் மாத்திரம் கிடைக்கிறது.

(iv) புரோமின் நீர், சோடியம் ஹைப்போ புரோமைட், ஃபென்ட்டன் வினைபொருள் (Fentons reagent) முதலியவை கிளிசராலை கிளிசரால்டிஹைடுவுக்கும் டைஹைட்ராக்சி அசெட்டோனுக்கும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கின்றன. ஃபென்ட்டன் வினைபொருள் என்பது ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடும் ஃபொர்ஸ் சல்பேட்டும் சேர்ந்த கலவையாகும்.



கிளிசரால் டிஹைடு

டைஹைட்ராக்சி அசெட்டோன்

(v) ஹைட்ரயாடிக் அமிலம் (hydriodic acid) கிளிசராலை அல்லைல் அயோடைடாகவும் புரொப்பிலீனாகவும் மாற்றுகிறது.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{3HI} \begin{array}{c} CH_2I \\ | \\ CHI \\ | \\ CH_2I \end{array} \xrightarrow{-I_2} \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2I \end{array}$$

நிலையற்ற டிரை அயோடைடு — அல்லைல் அயோடைடு (allyl iodide)

(vi) கிளிசராலின் ஈதர்கள், சோடியம் ஆல்க்காக்சைடுவை யும் (sodium alkoxide) கிளிசரால் குளோரோ ஹைட்ரின்யும் வினை புரியச்செய்து பெறப்படுகின்றன 1:2:3-டிரைகுளோரோ புரொப்பேனை சோடியம் எத்தாக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் 'கிளிசரால் டிரை எத்தில் ஈதர்' கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 3\ C_2H_5ONa \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CHOC_2H_5 \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{array} + 3\ NaCl$$

(vii) கிளிசராலை நொதித்தலுக்கு உட்படுத்தினால் புரொப்பியானிக் அமிலம், சக்சினிக் அமிலம், அசெட்டிக் அமிலம், n-பியூட்டனால், டிரைமெத்திலீன் கிளைக்கால், லாக்டிக் அமிலம், n-பியூட்ரிக் அமிலம் முதலியவை கிடைக்கின்றன.

8-6-நைட்ரோ கிளிசரின் (Nitroglyecrine)

தயாரிப்பு :- 3 பங்கு புகையும் நைட்ரிக் அமிலத்தையும் 5 பங்கு அடர்ந்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தையும் கலந்து நன்றாக குளிர்விக்க வேண்டும். பிறகு இக்கலவையினுள் ஒரு பங்கு கிளிசரால் நுண் துளிகளாக்கி (spray) தெளிக்கப்படுகிறது. வெப்ப நிலையை 25°Cக்குள் வைத்திருக்கவேண்டும். மஞ்சள் எண்ணெயான நைட்ரோ கிளிசரின் மேல் அடுக்கில் நிற்கிறது. அதை நீக்கி (பனிக்கட்டியால்) குளிர் வித்த நீரால் கழுவ வேண்டும். ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் அமிலத்தை நீக்க நீர்த்த சோடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கடைசியாக நீரால் கழுவி நீற்ற சோடாவினால் (calcined soda) உலர்த்தப்படுகிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3HNO_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O\,NO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array} + 3H_2O$$

கிளிசரின் — நைட்ரோ கிளிசரின்

8-6- (b) *நைட்ரோ கிளிசரினின் பண்புகள் :*

நைட்ரோகிளிசரின் ஒரு எஸ்ட்டர். பெயர் காட்டுவது போல் நைட்ரோ சேர்மம் அல்ல. நிறமற்ற மணமற்ற கனமான எண்ணெய். அடர்த்தி 1·6. உருகு நிலை 13°C. இனிய ருசி, நச்சுத் தன்மை உள்ளது. ஆவியானது தலைவலியைக் கொடுக்கும் மிகச் சிறிய அளவில் இருதயஊக்கிவிப்பி (heart Stimulant) யாகப் பயன்படுகிறது. 1% ஆல்கஹால் கரைசல் இரத்த அழுத்தத்தைக் குறைக்கிறது. நைட்ரோகிளிசரின் அபாயமானது. தானாகவே வெடிக்கும் தன்மையது. நைட்ரோகிளிசரினை முதலில் 1847ஆம் ஆண்டில் இத்தாலிய நாட்டு விஞ்ஞானியான சோபரீரோ (Soberero) கண்டுபிடித்தார். அதை வெடிமருந்துகளில் முதலில் 1867 ஆம் ஆண்டில் பயன்படுத்தியவர் ஆல்ஃப்ரெட் நோபெல் (Alfred Nobel) என்பவர். டயனமைட் (dynamite), பிளாஸ்டிக் ஜெலடின் (blasting gelatine) கார்டைட் (Cordite) என்பவை நைட்ரோகிளிசரினை பயன்படுத்திய வெடி மருந்துகளாகும்.

டயனமைட் : 75% நைட்ரோ கிளிசரினும் 25%கீசல் கூர் (Kieselguhr) என்ற நுண்துளை மலிந்த சிலிகேட்டும் (Porous silicate) கலந்த கலவை டயனமைட் என்று அழைக்கப்படுகிறது. கீசல்கூர் நைட்ரோ கிளிசரினை உறிஞ்சும் தன்மையது டயனமைட்டுவை மலையை பிளக்கவும், தங்கசுரங்கத்தில் நிலத்தை பிளக்கவும், பெரிதும் பயன்படுத்துகிறார்கள். குளிர்ந்த பிரதேசத்தில் நைட்ரோ கிளிசரினுக்கு பதில் டை நைட்ரோ கிளைக்காலும் (Dinitroglycol), நைட்ரோ கிளிசரினும் கலந்த கலவை பயன்படுகிறது. ஏனெனில் டைநைட்ரோ கிளைக்காலின் உறை நிலை மிகக் குறைவானது.

பிளாஸ்டிங் ஜெலடின் : (Blasting gelatine) என்பது 7 பங்கு நைட்ரோ செல்லுலோசும், 93 பங்கு நைட்ரோ கிளிசரினும் கலந்த பாகு போன்ற ஜெல்லி (jelly) யாகும்.

கார்டைட் (Cordite) என்பது 65% நைட்ரோ செல்லுலோசும் 5% வாஸ்லைனும் (Vaseline) 30% நைட்ரோ கிளிசரினும்

கலந்த கலவையாகும். அதை குச்சியாகவும், பொடியாகவும் தயாரிக்கலாம். துப்பாக்கி பீரங்கி முதலியவைகளில் குண்டுகளை தள்ளும் புகையற்ற எரிமமாக தோட்டாக்களில் (cartridges) பயன்படுத்தப்படுகிறது.

8-7- அல்லைல் ஆல்கஹால் (allyl alcohol) : $CH_2 = CH\ CH_2OH$.

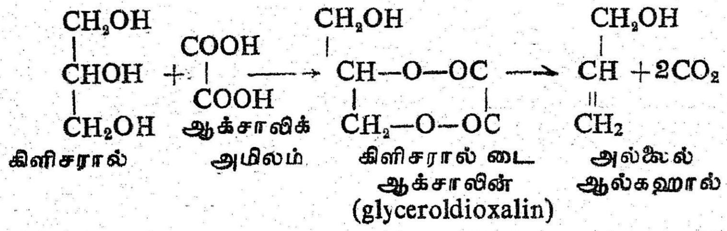
8-7- (a) தயாரிப்பு

(i) பெட்ரோலியத்திலிருந்து கிடைக்கும் புரொப்பிலீனை 500°Cல் குளோரினுடன் வினை புரியச் செய்தால் அல்லைல் குளோரைடு (allyl chloride) கிடைக்கிறது, இதை கொதிக்கும் நீர்த்த NaOH கரைசலின் உதவியால் அதி அழுத்தத்தில் நீரால் பகுத்தால் அல்லைல் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. இது ஒரு வியாபார முறை.

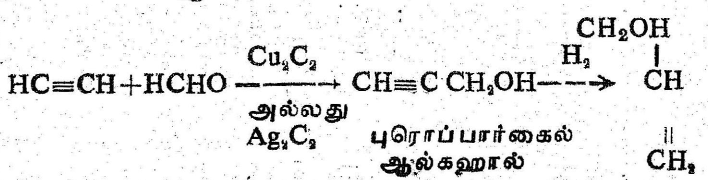
$$CH_2 = CH{\cdot}CH_2Cl \xrightarrow[\text{கரைசல்}]{NaOH} CH_2 = CH{\cdot}CH_2OH$$

அல்லைல் குளோரைடு

(ii) ஆக்சாலிக் அமிலம் அல்லது ஃபார்மிக் அமிலத்துடன் சிறிது அமோனியம் குளோரைடுவையும் அதிக அளவு கிளிசராலையும் சேர்த்து சூடாக்கினால் (260°C) அல்லைக் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.



(iii) புரொப்பார்கைல் (ஆல்கஹாலை (Propargyl alcohol) கட்டுப்படுத்திய ஒடுக்கத்திற்கு, வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், உட்படுத்தினால் அல்லைல் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. புரொப்பார்கைல் ஆல்கஹால்



அசெட்டிலீனும் ஃபார்மல்டிஹைடுவும் காப்பர் அசெட்டிலைடு அல்லது சில்வர் அசெட்டிலைடு முன்னிலையில் சேர்வதால் ஏற்படுகிறது.

8-7- (b) *பண்புகளும் பயன்களும்*

அல்லைல் ஆல்கஹால் ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 97°C அரிக்கும் மணமுடையது. எரியும் ருசியுள்ளது. நீர் ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் சுலபமாக கரையும். ஒலிஃபினின் பண்பும், ஆல்கஹாலின் பண்பும் ஒருங்கே அமைந்தது. அல்லைல் தாலேட்டிலிருந்து (allyl phthalate) ஒளிபுகும் பிளாஸ்டிக் செய்யப்படுகிறது. அயோடோஃபார்ம் சோதனையை தருகிறது. பிளாட்டினம் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து n புரொப்பைல் ஆல்கஹாலைத் தருகிறது.

8-7-(c)—*அல்லைல் ஆல்கஹாலின் வினைகள்*

(i) அல்லைல் ஆல்கஹால், MnO_2வின் உதவியால், ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்பட்டு அக்ரோலின் வழியாக அக்ரிலிக் அமிலத்தை கொடுக்கிறது.

$$CH_2=CH{\cdot}CH_2OH \xrightarrow{O} CH_2=CH{\cdot}CHO \xrightarrow{O} CH_2=CHCOOH$$

அல்லைல் ஆல்கஹால் — அக்ரோலின் (acrolein) — அக்ரிலிக் அமிலம் (acrylic acid)

(ii) HCl அல்லைல் குளோரைடுவையும், மஞ்சள் பாஸ்பரஸ் அயோடின் சேர்க்கை அல்லைல் அயோடைடுவையும் கொடுக்கின்றன.

$$CH_2=CH{\cdot}CH_2OH+HCl \longrightarrow CH_2=CH{\cdot}CH_2Cl+H_2O$$

அல்லைல் அயோடைடு

$$CH_2=CH{\cdot}CH_2OH \xrightarrow[CO_2\text{ மண்டலத்தில்}]{P\ +\ I_2} CH_2=CH.CH_2I$$

அல்லைல் குளோரைடு

(iii) நீர்த்த காரபர்மாங்கனேட்டு கரைசல், அல்லைல் ஆல்கஹாலை, கிளிசராலாய் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்கிறது. இவ்வினை இரட்டைப் பிணைப்பை காட்டுகிறது.

$$\underset{\text{அல்லைல் ஆல்கஹால்}}{CH_2=CH\cdot CH_2OH} + H_2O + [O] \longrightarrow \underset{\text{கிளிசரால்}}{\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}}$$

(iv) புரோமின், ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலம் முதலியவை கூட்டு வினைபொருள்களை கொடுக்கின்றன.

$$CH_2=CH\cdot CH_2OH + Br_2 \longrightarrow CH_2Br\ CHBr\cdot CH_2OH$$

1 : 2-கிளசரில் புரோமைடு
(1 : 2-glyceryl bromide)

$$CH_2=CH\cdot CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_2Br\ CH_2\ CH_2OH$$

3-புரோமோ-புரொப்பைல் ஆல்கஹால்
(3-Bromo-Propyl alcohol)

$$CH_2=CH.CH_2OH + HClO \longrightarrow CH_2OH\ CHCl\ CH_2OH$$

கிளிசிரால் β-மானோகுளோரோ ஹைட்ரின்
(glycerol β-monochlorohydrin)

(v) ***அல்லைல் அயோடைடுவின் வினைகள் :***

அல்லைல் அயோடைடு KCN, K_2S முதலியவைகளுடன் வினைபுரிகிறது.

(a) $\underset{\text{அல்லைல் அயோடைடு}}{CH_2=CH\ CH_2I} + KCN \longrightarrow \underset{\text{அல்லைல்சயனைடு}}{CH_2=CH\ CH_2CN}$

(b) $CH_2=CH\cdot CH_2I$ + ஆல்கஹாலின் K_2S கரைசல் $\longrightarrow$ $(CH_2=CH\ CH_2)_2S$
அல்லைல் சல்பைடு

அல்லைல் சல்பைடு ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 140°C உள்ளது. வெங்காயம், பூண்டிலுள்ள வாசனை அல்லைல் சல்ஃபைடுவால் ஆகும்.

(c) அல்லைல் அயோடைடுவை சோடியத்துடன் சூடுபடுத்தினால் டை-அல்லைல் (Di-allyl) கிடைக்கிறது.

$$2\ CH_2=CH\ CH_2\ I + 2Na \longrightarrow CH_2=CH\ CH_2\cdot CH_2\ CH=CH_2 + 2NaI$$

டை-அல்லைல்

(d) அல்லைல் அயோடைடுவையும் பொட்டாசியம் தயோ சயனேட்டுவையும் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் அல்லைல் ஐசோ தயோசயனேட்டு (allyl isothiocyanate) அல்லது கடுகு எண்ணெய் (oil of mustard) கிடைக்கிறது.

$$CH_2 = CH \cdot CH_2I + KCNS \longrightarrow CH_2 = CH \cdot CH_2NCS$$

அல்லைல் அயோடைடு — அல்லைல் ஐசோதயோ சயனேட்டு

வினாக்கள்

1. கிளைக்கால் என்பது யாது ? அதை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் கிடைக்கும் வினை பொருள்கள் யாவை ?

2. குளிசரீன் வியாபார முறையில் எப்படி கிடைக்கப் படுகிறது ? தொகுப்பு முறையில் எவ்வாறு கிடைக்கப்படுகிறது ?

3. பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடு, நீரை அகற்றும் கரணிகள், நைட்ரிக் அமிலம், ஒடுக்கும் கரணிகள் முதலியவைகள் கிளிசரீனுடன் வினைபுரிந்தால் கிடைக்கும் பொருள்கள் யாவை?

4. குறிப்பு எழுதுக :

(a) நைட்ரோகிளிசரின் (b) அல்லைல் அயோடைடு (c) அல்லைல் ஆல்கஹால் (d) எத்திலீன் ஆக்சைடு (c) டை ஆக்சான்

5. கிளைக்காலின் உள்ளமைப்பை நிரூபிப்பது எப்படி ?

6. டயனமைட், கார்டைட், பிளாஸ்டிங் ஜைலடின் முதலியவை எப்படி தயாரிக்கப்படுகின்றன ? அவைகளின் பயன்கள் யாது ?

9. ஈதர்கள்

(Ethers)

R—O—R' என்ற தொகுதியையுடைய சேர்மங்கள் ஈதர்கள் ஆகும். R—ம் R'—ம் ஒன்ருகவேயிருக்கலாம் அல்லது வேறுபட்டும் இருக்கலாம். ஒன்று அலிஃபாடிக் தொகுதியாகவும், மற்ருென்று அரோமேட்டிக் தொகுதியாகவும் இருக்கலாம், அல்லது இரண்டுமே அலிஃபாட்டிக் தொகுதியாகவும், இரண்டுமே அரோமேட்டிக் தொகுதியாகவும் இருக்கலாம். ஈதர்களில் முக்கியமானது எத்தில் ஈதர் (ethyl ether) $(CH_3\ CH_2)O$. பெட்ரோலியம் ஈதர் என்று கூறுவது இவ்வகையைச் சார்ந்தது அல்ல. குறை கொதிநிலையையுடைய ஹைட்ரோகார்பன்களையே அவ்வாறு அழைப்பது வழக்கம்.

9-1- *பெயரிடுதல்* (nomenclature)

IUPAC முறையில் ஈதர், RO— தொகுதியை பதிலீடு செய்த ஹைட்ரோ கார்பனுக கருதப்படுகிறது. RO—தொகுதியென்பது அல்க்காக்கி (alkoxy) தொகுதியாகும். அல்க்காக்சி தொகுதியின் பெயர் சேர்மத்தின் முன்னுல் வருகிறது.

சாதாரண பொது முறையில் RR' தொகுதிகளின் பெயர் முன்னுல் எழுதப்படுகிறது. ஈதர் என்ற சொல் பின்னுல் வருகிறது.

$CH_3 \cdot CH_2\ OCH_3$

IUPAC பெயர் :

மெத்தாக்சி ஈத்தேன்

பொதுப் பெயர் :—

எத்தில் மெத்தில் ஈதர்

$$\begin{array}{c} OCH_2CH_3 \\ | \\ CH_3CHCH_3 \end{array}$$

IUPAC பெயர் :-

2-எத்தாக்சி புரொப்பேன்.

பொதுப் பெயர் :-

எத்தில் ஐசோபுரொப்பைல் ஈதர்

CH_3OCH_3
IUPAC பெயர்
மெத்தாக்சி மீதேன்
பொதுப் பெயர் :
மெத்தில் ஈதர்

RR^1 தொகுதிகளின் பெயர்கள் ஒன்ருகவிருந்தால் அது எளிய ஈதர் (simple ether) என்று அழைக்கப்படுகிறது. வேருக இருந்தால் கலந்த ஈதர் (mixed ether) என அழைக்கப்படுகிறது.

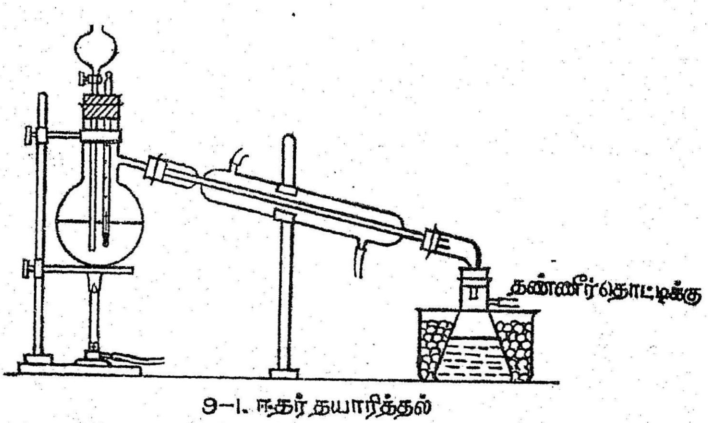
எளிய ஈதர் :—$CH_3O\ CH_3$, $C_2H_5OC_2H_5$

கலந்த ஈதர் :—$CH_3OC_2H_5$, $CH_3O\ C_3H_7$

9-2. *தயாரிப்பு*

(i) முக்கிய ஈதர் டை எத்தில் ஈதர் ஆகும்: அதிக அளவு எத்தில் ஆல்கஹாலையும் அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையும் 140°Cல் சூடுபடுத்திஞல் ஈதர் கிடைக்கிறது, உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் எத்திலீன் கிடைக்கிறது.

சுமார் 500 க. செ. மீ கொள்ளவுள்ள காய்ச்சி வடிக்கும் குடுவையில் (distilling flask) 100 க. செ. மீ. வடித்துப் பிரித்த சாராயம் எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது. அத்துடன் மெதுவாக அதே அளவு சல்ஃபூரிக் அமிலம் சேர்க்கப் படுகிறது. குடுவை



9—1. ஈதர் தயாரித்தல்

யின் வாயில் ஒரு வெப்பமானியும், பிரிபுனலும் படத்தில் (படம் 9-1) காட்டியுள்ளது போல் வைக்கப்பட்டு, பக்கக் குழாயில் ஒரு குளிர் கலமும் சேர்க்கப்படுகிறது. பிரிபுனலில் வடித்துப்

பிரித்த சாரயம் இருக்கிறது. வெப்பமானியும், பிரிபுனலின் வாலும், ஆல்கஹால் சல்பூரிக் அமில கலவையினுள் அமிழ்ந்திருக்க வேண்டும். குடுவை மணல்தட்டில் (sand bath) வைக்கப்பட்டு மெதுவாக 140—145°Cக்கு சூடுபடுத்தப்படுகிறது. குளிர் கலத்தின் (condenser) வழியாக சுமார் 0°க்கு குளிர்விக்கப்பட்ட நீர் செலுத்தப்படுகிறது. கொள்கலம் (receiver) பனிக்கட்டி தூளினுள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. கொள்கலத்தில் காட்டப்பட்டிருக்கும் பக்கக் குழாய் நீர் கழுவுத் தொட்டிக்குச் (sink) செல்லுகிறது. ஈதர் ஆவி சுடரின் வழியில் வராமல் தடுப்பதே இதன் நோக்கம். வெப்ப நிலையை 140°Cல் மாருமல் வைத்திருக்க வேண்டும். ஈதர், நீர் சிறிது ஆல்கஹால் இவை மூன்றும் காய்ச்சி வடிகின்றன. காய்ச்சி வடிக்கும் குடுவையிலுள்ள நீர்மக் கலவை குறையக் குறைய ஆல்கஹால் பிரிபுனலிலிருந்து சேர்க்கப்பட்டு, கலவையில் அளவு ஒரே மாதிரியாக இருக்கும்படி செய்யப்பட்டிருக்கிறது.

வடி நீரில் சல்ஃபூரஸ் அமிலமும் சிறிது கலந்திருக்கும். நீர்த்த கடுங்காரக்கரைசலையும் வடி நீரையும் பிரிபுன்லில் எடுத்துக் குலுக்கி சிறிது நேரம் வைத்திருந்தால், அமிலத்தை காரம் நீக்கி விடும். பிரிபுன்லிலுள் கீழ் அடுக்கை நீக்கிவிட்டு, மறுபடியும் அடர்ந்த உப்புக் கரைசலைச் சேர்த்து குலுக்கினல் ஆல்கஹால் நீக்கப்படும். கீழ் நீர்ம அடுக்கை (layer) மறுபடியும் நீக்கிவிட்டு மேலிருக்கும் அடுக்கைப் பிரித்து அதிலுள்ள நீரை உருக்கிய கால்சியம் குளோரைடுவின் உதவியால் நீக்க வேண்டும். பிறகு வடிகட்டி, நீர்த்தொட்டியில் வைத்து காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. வடி நீரை (distillate) சோடியம் உலோகக் கம்பியின் மேல் இரவு முழுவதும் வைத்திருந்தால் எல்லா நீருமே நீக்கப்பட்டு உலர்ந்த ஈதர் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

எத்தில் ஆல்கஹால் — எத்தில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டு

$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5O\,C_2H_5 + H_2SO_4$$

ஈதர்

முதலில் சேர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலம் திருப்பிக் கிடைக்கப் பெறுவதால் இதை ஒரு தொடர்ச்சியுள்ள எஸ்டராக்கல் முறை (continuous etherification process) என அழைப்பது வழக்கம். ஒரு

பாகம் சல்ஃப்பூரிக் அமிலம் 200 பாகம் ஈதரை விளைவிக்கும் தன்மையுள்ளது. சிறிது சல்ஃப்பூரிக் அமிலம் SO_2 ஆக ஒடுக்கப் படுகிறது. இதனால் சிறிது காலம் கழித்து சல்ஃப்பூரிக் அமிலமும் சேர்க்கப் படவேண்டியிருக்கிறது.

சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்திற்கு பதில் பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் (benzenesulphonic acid) அல்லது சிரப் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தினால் எஸ்ட்டராக்கல் முறை உண்மையாகவே தொடர்ச்சியுள்ள முறையாக விருக்கும்.

ஓரிணை ஆல்கஹால்கள் ஈதரை கொடுக்கின்றன. ஓரிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹாலும் அதற்கு அதிக கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட ஆல்கஹால்களும் ஈதரையும், அடைபடாத ஹைட்ரோ கார்பனையும் கொடுக்கின்றன. இம் முறையில் ஓரிணை ஆல்கஹாலும் ஈரிணை ஆல்கஹாலும் ஈதரை கொடுக்கும் பொழுது மூவிணை ஆல்கஹால்கள் ஒலிஃபினையே தருவதைக் காணலாம்.

(ii) *வில்லியம் சன் (Williamson) தொகுப்பு முறை :—*

சோடியம் எத்தாக்சைடுவை எத்தில் அயோடைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தினால் ஈதர் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5ONa + C_2H_5I \longrightarrow NaI + C_2H_5OC_2H_5$$

சோடியம் எத்தாக்சைடு — ஈதர்

$$C_2H_5ONa + C_3H_7I \longrightarrow C_2H_5C_3H_7 + NaI$$

புரொப்பைல் அயோடைடு — புரொப்பைல் எத்தில் ஈதர்

(iii) எத்தில் அயோடைடுவை உலர்ந்த சில்வர் ஆக்சைடுவுடன் சூடுபடுத்தினால் ஈதர் கிடைக்கிறது. (ஈரமுள்ள சில்வர் ஆக்சைடுவை பயன்படுத்தினால் ஆல்கஹால் கிடைக்கும்).

$$2\,C_2H_5I + Ag_2O \longrightarrow (C_2H_5)_2O + 2AgI$$

(iv) ஆல்கஹால் ஆவியை அலுமினா அல்லது தோரியா மேல் 240-260°Cல் செலுத்தினால் 85% விளைச்சலில் ஈதர் கிடைக்கிறது.

வெப்பநிலையை 360°C ஆகக் கொண்டால் எத்திலீன் மாத்திரம் கிடைக்கிறது.

ஈதர் தயாரிப்பில் வழி முறைகள்

முதலாவது தயாரிப்பு முறையில் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் உதவியால் இரு ஆல்கஹால் மூலக் கூறுகளிலிருந்து ஒரு நீர் மூலக்கூறு நீக்கப்படுகிறது. இது கார்போனியம் அயனியின் வழியாக நடைபெறுவதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. ஓர் ஆல்கஹால் மூலக்கூறு கார்போனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது. இது இரண்டாவது ஆல்கஹாலின் ஆக்சிஜனின் எலெக்ட்ரான் இரட்டையுடன் சேர்த்து ஹைட்ரஜன் அயனி நீக்கப்பட்டு ஈதரை கொடுக்கிறது.

$$CH_3\cdot CH_2OH + H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3\cdot CH_2\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{O}}H \rightleftharpoons CH_3\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2O.$$

$$CH_3\overset{\oplus}{C}H_2 + CH_3CH_2\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H \rightleftharpoons CH_3\cdot CH_2\overset{\oplus}{\underset{\underset{H}{|}}{\ddot{O}}}CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}CH_2CH_3 + H^{\oplus}$$

வில்லியம்சன் தயாரிப்பு முறையில் அல்க்கைல் ஹாலைடு அல்க்காக்சைடுவுடன் வினைபுரிகிறது. அல்க்கைல்ஹாலைடு பதிலீட்டு வினையும் கொடுக்கும், நீக்கம் வினையும் கொடுக்கும் ஓரிணை அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் நீக்கம் வினையை சுலபமாக கொடுக்காது. ஆகையால் அதுவே வில்லியம்சன் வினையில் அதிகமான விளைச்சலைக் கொடுக்கும். அதை விட குறைச்சலாக ஈரிணை ஆல்கஹால் கொடுக்கும். மூவிணை அல்க்கைல் ஹாலைடு அதிக அளவில் நீக்கம் வினையை கொடுக்கும். அல்க்காக்சைடுகளில் மூவிணை அல்க்காக்சைடுகளே அதிக காரத்தன்மையும் நிலைத் தன்மையும் உடையது. அதுவே அதிக ஈதர் விளைச்சலை கொடுக்கிறது.

9-3. ஈதரின் பண்பும் பயனும்

ஈதர் நடுநிலையுள்ள தனக்கே உரித்தான மணமுள்ள நீர்மம். கொதிநிலை 34·5°C. சுலபமாக ஆவியாகக் கூடியது. சுலபமாக தீப்பிடிக்கக்கூடியது. ஈதர் ஆவியும் காற்றும் கலந்த

கலவை வெடிக்கும் தன்மையை யுடையது. ஒப்பு அடர்த்தி 0720 குறைந்த அளவில் நீரில் கரைகிறது. 20°C.ல் 100 கி. நீர் 7·5 கி. ஈதரை கரைக்கிறது. ஆல்கஹாலிலும் நீர்ம ஹைட்ரோ கார்பனிலும் சுலபமாக கரைகிறது. ஈதரும் ஆல்கஹாலைப் போன்று போதையை உண்டாக்கும் பொருள்தான். ஆனால் சிறிது நேரமே போதை நிலைக்கும். சோடியம் உலோகமும், பொட்டாசியம் உலோகமும் ஈதருடன் வினைபுரிவதில்லை. ஈதர் சுலபமாக ஆவியாவதால் திடீர் குளிர் ஏற்பட்டு அதை உடம்பில் வைத்த இடத்தில் தற்காலிக உணர்வு அகற்றியாக பயன்படுகிறது.

எண்ணெ, பிசின் முதலியவைகளின் கரைப்பானக பயன்படுகிறது. நீரில் கலந்திருக்கும் கரிம சேர்மங்களை பிரிக்க ஈதர் பயன்படுகிறது. குளோரோஃபார்மைவிட ஈதர் ஒரு சிறந்த மயக்க மருந்தாகும். ஆனால் மெதுவாக பயன் தூரக்கூடியது. ஈதர், குளோரோபார்ம், இரண்டும் சேர்ந்த கலவை இப்பொழுது மயக்க மருந்தாக பயன்பட்டு வருகிறது. பெட்ரோலின் பதிலியாக (Substitute) நட்டாலைட் (Natalite) என்ற பெயரில் ஆல்கஹாலுடன் சேர்ந்த ஈதர் கலவை பயன் படுத்தப் படுகிறது.

9·4. ஈதரின் வினைகள்

(i) ஈதரை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் அதி அழுத்தத்தில் நீரால் பகுத்தால் எத்தில் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$(C_2H_5)_2O + H_2O \longrightarrow 2\,C_2H_5OH$$

(ii) சாதாரண வெப்ப நிலையில் ஈதருடன் பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடு வினை புரிவதில்லை. 200°Cக்கு வெப்ப நிலையை உயர்த்தினல் எத்தில் குளோரைடுவும், குளோரினேற்றம் செய்யயபட்ட ஈதரும் கிடைக்கின்றன. குளோரினேற்றம் செய்வதற்கான குளோரின் PCl_5 லிருந்து வருகிறது.

$$\underset{\text{ஈதர்}}{(C_2H_5)_2O} + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{எத்தில் குளோரைடு}}{2\,C_2H_5Cl} + POCl_3$$

(iii) குளோரின் அல்லது புரோமினுடன் சாதாரண வெப்ப நிலையில் இருட்டில் வினைபுரிந்து மானே—, டை— ஹாலஜன் ஈதர்கள் கிடைக்கப்பெறுகின்றன. ஹாலஜனேற்றம் செய்யப்பட்டவைகளின் உதாரணங்கள்

$CH_3\,CHCl{\cdot}O\,CH_2CH_3$ — மானேகுளோரோ ஈதர்

$CH_3CHClO{\cdot}CHCl{\cdot}CH_3$ — டைகுளோரோ ஈதர்

ஈதரை பிளத்தல்

(iv) ஈதரிலுள்ள ஆக்சிஜன் சற்று காரத்தன்மையுள்ளது. ஆகையால் அது ஹைட்ரஜன் அயனியை தன்னிடையே இழுக்கவல்லது. இதனால் கருகவர் தன்மையுள்ள கரணிகள் (nuceleophilic agent) ஈதரை பிளப்பதில் பெரும்பங்கு கொள்ளுகின்றன.

0°C வெப்ப நிலையில் ஈதரை ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வாயுவினால் பூரித கரைசலாக்கினால் எத்தில் அயோடைடுவும் எத்தில் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கிறது. 'கலந்த ஈதரில்' அயோடின் சிறிய அல்க்கைல் தொகுதியை நாடுகிறது. மெத்தில் தொகுதி இருந்தால் மெத்தில் அயோடைடு கிடைக்கும். மூவிணை தொகுதியிலிருந்தால் அதன் அயோடைடுவே மெத்தில் தொகுதி இருந்தாலும் கிடைக்கும்.

$$C_2H_5\,O\,CH_3 + HI \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3I$$

அதிக அளவில் அடர்ந்த ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவை சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் அல்க்கைல் அயோடைடுகள் மாத்திரமே கிடைக்கின்றன. இம்மாதிரியே

$$ROR^1 + 2\,HI \longrightarrow RI + R^1I + H_2O.$$

HClயையும் ஈதரையும் உருகி மூடிய குழாயினுள் வைத்து சூடுபடுத்தினாலும் பிளத்தல் ஏற்படுகிறது.

வழி முறை

ஈதரின் பிளத்தலின் (clevage) வழிமுறை மூன்று படிகளில் நடப்பதாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது.

படி 1. $ROR^1 + HI \longrightarrow R\overset{H}{\underset{\oplus}{\underset{\cdot\cdot}{O}}}R^1 + I^{\ominus}$

படி 2. $R\overset{H}{\underset{\oplus}{\underset{\cdot\cdot}{O}}}R^1 + I^{\ominus} \longrightarrow RI + R^1OH$

படி 3. $R^1OH + HI \longrightarrow R^1I + H_2O.$

மூன்றாவது படியிலிருப்பது சாதாரண ஆல்கஹாலின் வினை இம்முறையால் டை அரைல் ஈதரை பிளத்தல் மிக கடினம்.

(v) **ஆக்சோனியம் உப்புகள் (oxonium salts) தோன்றல்**

உலர்ந்த ஈதரில் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவை செலுத்தி கரைசலாக்கிக் கொண்டு, அக்கரைசலை மிகக் குளிர்ந்த வெப்ப நிலைக்கு கொண்டுவந்தால் ஆக்சோனியம் உப்பு பிரிகிறது.

டை எத்தில் ஆக்சோனியம் $[C_2H_5:\ddot{O}:C_2H_5]^+Cl^-$ உருகுநிலை −92°C
$$\underset{H}{}$$
(Diethyl hydronium chloride)

(vi) ஈதர், கார்பன் மானாக்சைடுவுடன், 125 — 180°C வெப்ப நிலையில், வா.ம.அ.-வில் போரன் டிரைஃபுளூரைடு (BF_3) வின் முன்னிலையில் சேருகிறது. சிறிது நீரும் தேவை.

$$R_2O + CO \xrightarrow[H_2O]{BF_3} RCOOR$$

(vii) அமில குளோரைடுவும் (acid chloride), அமில நீரிலியும் (acid anhydride), நீரற்ற $ZnCl_2$ அல்லது அலுமினியம் குளோரைடு முன்னிலையில், ஈதருடன் சேர்ந்து வினையுற்று எஸ்டர்களை கொடுக்கின்றன.

$$R_2O + CH_3COCl \xrightarrow[ZnCl_2]{\text{சூடுபடுத்து}} RCl + CH_3COOR$$

(viii) **ஈதர்பர் ஆக்சைடு**

ஈதர், காற்றுடன், சூரியன் ஒளியின் உதவியால், சேர்ந்து ஈதர் பர் ஆக்சைடுவை தருகிறது. ஈதர் பர் ஆக்சைடுகள் வெடிக்கும் தன்மையை உடையவை, நச்சுத்தன்மையும் உடையது. இதனால் பழைய ஈதரை காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது சில சமயங்களில் வெடிக்கிறது. இதைத் தடுக்க சிறிது ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டு கரைசலுடன் சேர்த்து வடித்தால் பர் ஆக்சைடு நீக்கப்படுகிறது. பர் ஆக்சைடு இருப்பதை கண்டுபிடிக்க சிறிது பொட்டாசியம் அயோடைடு (KI) கரைசலுடன் ஈதரை சேர்த்து குலுக்கினால் அயோடின் தோன்றும். பர் ஆக்சைடு இராவிடில் அயோடின் தோன்றாது. சிறிது ஆல்கஹாலையாவது நீரையாவது ஈதருடன் கலந்தால் பர் ஆக்சைடு விளைவதை தடுக்கலாம். ஓசோன் ஈதருடன் வினை

புரிந்தாலும் பர் ஆக்சைடு தோன்றுகிறது. சிறிதளவு பர் ஆக்சைடு இருந்தாலும் அது இருக்கும் ஈதரை மயக்க மருந்தாக பயன் படுத்தக் கூடாது. பர் ஆக்சைடுவின் வாய்பாடு

$$C_2H_5OOC_2H_5 \text{ அல்லது } CH_3{\cdot}\underset{\underset{O{\cdot}OH}{|}}{CH}{\cdot}O{\cdot}C_2H_5$$

(ix) *ஈதரின் சிதைவு*

கார $KMnO_4$ கரைசல், ஈதரை அசெட்டிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது. ஈதரை 380°C க்கு சூடுபடுத்திய அலுமினா மீது செலுத்தினுல் எத்திலீனும் நீரும் கிடைக்கிறது.

9-5. *மெட்டாமெரிசம்* (Metamerism)

ஈதர் படி வரிசை (homologous series) $C_nH_{2n}O+2$ என்ற பொது வாய்பாடை பெற்றிருக்கிறது. இது ஆல்கஹாலுடன் ஐசோமராக விருக்கிறது. ஈதரையும் ஆல்கஹாலையும் சோடியம் வினையிலிருந்தும், பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் புரியும் வினையிலிருந்தும், வேறுபடுத்தலாம்.

(i) ஈதரின் அல்கைல் தொகுதியில் ஐசோமர் ஏற்படலாம். உதாரணமாக டை புரோப்பைல் ஈதர் $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2O{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_3$ என்ற சேர்மமும் டை ஐசோ புரொப்பைல் ஈதர் $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$ என்ற சேர்மமாகும்,

(ii) ஈதர்களின் மூலக்கூறு வாய்பாடு ஒன்றுகவிருந்து வெவ்வேறு அல்க்கைல் தொகுதிகள் ஆக்சிஜனுடன் பிணைக்கப் பட்டு இருக்கலாம். உதாரணமாக $C_4H_{10}O$ என்ற மூலக்கூறு வாய்பாடில் மூன்று சேர்மங்கள் இருக்கின்றன.

$C_2H_5OC_2H_5$	$CH_3OCH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_3$	$CH_3OCH(CH_3)_2$
டை எத்தில் ஈதர்	மெத்தில் புரொப்பைல் ஈதர்	மெத்தில் ஐசோ புரொப்பைல் ஈதர்

ஈதர் வரிசைக்குள் ஏற்படும் (இம்மாதிரியான (i) ம் (ii)ம்) ஐசோ மெரிசத்தை மெட்டாமெரிசம் என்று கூறுவது வழக்கம். இம்மாதிரியான மெட்டாமெரிசத்தை கீட்டோன்களிடையேயும், எஸ்டர்களிடையேயும் அமீன்களிடையேயும் மற்ற சேர்மங்களிடையேயும் காணலாம்.

வினாக்கள்

(i) தொடர்ச்சியுள்ள எஸ்ட்ராக்கல் முறை என்றால் என்ன நீரற்ற எத்தில் ஈதரை சோதனை சாலையில் எவ்வாறு தயாரிக்கலாம் ?

(ii) ஈதரைப்பெறும் முக்கியமான முறைகளில் மூன்றினைக் கூறுக. 'எளிய ஈதர்' 'கலந்த ஈதர்' என்பவைக்கு உதாரணங்கள் யாவை?

(iii) ஈதரை அதன் தனிமங்களிலிருந்து எவ்வாறு தயாரிக்கலாம். அதனுடைய வாய்பாடை உறுதிப்படுத்துவது எப்படி?

(iv) எத்தில் ஆல்கஹாலும், மெத்தில் ஈதரும் ஐசோமர்கள். அவை ஒவ்வொன்றின் அமைப்பு வாய்பாடை எப்படி நிருபிப்பது?

(v) குறிப்பு எழுதுக:

(a) மெட்டாமெரிசம் (b) ஈதரின் ஆக்சோனியம் உப்புக்கள் (c) ஈதரை பிளக்கும் வழி முறை (d) ஈதர் பர் ஆக்சைடு.

10. சல்ஃபர் சேர்மங்கள்

(Sulphur compounds)

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் சல்ஃபரும் ஆக்சிஜனும் ஒரே குடும்பத்தை சேர்ந்தவை. ஆல்கஹாலில் ஆக்சிஜனுக்கு பதில் சல்ஃபர் அணு இருந்தால் அச்சேர்மம் தயோ ஆல்கஹால் (Thioalcohol) அல்லது தயால் (thiol) அல்லது மெர்க்காப்டன் (mercaptan) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. ஈதரில் ஆக்சிஜனுக்கு பதில் சல்ஃபர் இருந்தால் தயோ ஈதர் (thioether) அல்லது அல்க்கைல் சல்ஃபைடு (alkyl sulplide) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது.

10-1 *பெயரிடுதல்*

CH_3CH_2SH
IUPAC ; 1-ஈத்தேன் தயால்
பொதுபெயர் : எத்தில் மெர்க்காப்டன்

$C_2H_5 S C_2H_5$
IUPAC , எத்தில் தயோ ஈத்தேன்
பொதுப் பெயர் : எத்தில் சல்ஃபைடு

$CH_3 SO_3H$
மெத்தில் சல்ஃபானிக்

$C_6 H_5 SH$
IUPAC ; பென்சீன் தயால்
பொதுப்பெயர் : தயோபீனல் அல்லது ஃபினைல் மெர்க்காப்டன்

$C_2H_5 SS C_3H_7$
IUPAC : 1·எத்தில் டைதயோ புரொப்பேன்
பொதுப்பெயர் : எத்தில் புரொப்பைல் டை சல்பைடு

10-2- *தயோ ஆல்கஹால்கள்* (Thioalcohols)- R-SH

மற்ற பெயர்கள் தயால், மெர்க்காப்டன் இரண்டுமாகும் —SH தொகுதியின் பெயர் மெர்க்காப்டோ (mercapto) அல்லது சல்ஃப் ஹைட்ரில் (sulph-hydryl) அவை மெர்குரி உப்புகளுடன் தீவிரமாக வினைபுரிந்து மெர்குரி மெர்க்காட்டைடுவை கொடுக்கின்றன. 'மெர்' என்பது மெர்குரியையும் காப்ட்டு (captans)

என்பது பிடித்துக் கொள்வது என்பதையும் காட்டுகிறது. பெயர் வழங்க இதுவே காரணம்.

10-2 (a) *தயாரிப்பு*

(i) அல்க்கைல் ஹாலைடு (alkyl halide) அல்லது பொட்டாசியம் அல்க்கைல் சல்ஃபேட்டை (potassium alkyl sulphate) பொட்டாசியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடுவின் (KSH) ஆல்கஹால் கரைசலுடன் ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தினால் மெர்க்காப்டன் உண்டாகிறது.

$$C_2H_5I + KSH \longrightarrow C_2H_5SH + KI$$

எத்தில்
மெர்க்காப்டன்

$$CH_3\,KSO_4 + KSH \longrightarrow CH_3SH + K_2SO_4$$

மெத்தில்
மெர்க்காப்டன்

(ii) ஆல்கஹாலை பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாசல்ஃபைடு, P_2S_5 அல்லது டிரைசல்ஃபைடு P_2S_3வுடன் வினைபுரியச் செய்தால் குறை விளைச்சலில் (poor yield) மெர்க் காப்டன் கிடைக்கிறது.

$$5C_2H_5OH + P_2S_5 \longrightarrow 5\,C_2H_5SH + P_2O_5$$

எத்தில் மெர்க்காப்டன்

(iii) ஆல்கஹால் ஆவியையும் H_2S வாயுவையும் தோரியம் ஆக்சைடுவின் (thorium oxide) மேல் 300-350°Cல் செலுத்தினால் தயோ ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$ROH + H_2S \rightleftharpoons RSH + H_2O$$

(iv) நீர்ம நிலைமையில் (phase) ஒலி:.பினும் H_2Sம் புற ஊதா ஒளியில் சேர்ந்து தயாலைக் கொடுக்கிறது.

$$RCH{=}CH_2 + H_2S \longrightarrow R\cdot CH_2.\,CH_3\,SH$$

(x) அல்க்கைல் டை சல்ஃபைடுவை சின்க்தூளையும் நீர்த்த சல்:.பூரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்து கொதிக்கவைத்து, ஒடுக்கி மெர்க்காப்டனை பெறலாம்.

$$RSSR + 2H \longrightarrow 2RSH$$

10-2 (b) *பண்புகள்*

மெத்தில் மெர்க்காப்டன் ஒரு வாயு. மெர்க்காப்டன்கள் எளிதில் ஆவியாகும் நீர்மங்கள், குறைந்த கார்பன் அணுக்களையுடையவை. துர்நாற்றமுடையவை. அதிக கார்பன் அணுக்களையுடையவை சாதாரணம் மணமுடையவை. நீரில் கரைவதில்லை. ஆல்கஹாலிலும் ஈதரிலும் கரையும். நீருடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு கொடுக்கமுடியாததால் நீரில் கரையமுடியவில்லை. அதே கார்பனுள்ள ஆல்கஹாலையும், மெர்க்காப்டடனையும் ஒப்பிட்டால் மெர்க்காப்டன்கள் குறைந்த கொதிநிலையை பெற்றிருக்கின்றன. ஆல்கஹாலை விட அதிக அமிலத்தன்மை உண்டு. ஆனல் வீரியமற்ற அமிலமாகும். காரங்களுடன் உப்பைத் தருகின்றன. இவ்வுப்புகள் சுலபமாக நீரால் பகுக்கப்படுகின்றன, சில சாயங்களின் தயாரிப்பில் தயால்கள் இடைசேர்மங்களாக உள.

10·2 (c) *விளைகள்*

(i) மெர்க்காப்டன்கள் சுலபமாக, காற்றினாலும், H_2O_2 வாலும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்படுகின்றன. விளைபொருள் டைசல்ஃபைடுவாகும்.

$$2\,C_2H_5SH + O \longrightarrow C_2H_5\,SSC_2H_5 + H_2O$$

டை எத்தில் டைசல்பைடு

(ii) நைட்ரிக் அமிலமும், பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டும் மெர்க்காப்டனை சல்ஃபானிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது.

$$C_2H_5SH + 3O \longrightarrow C_2H_5SO_3\,H$$

எத்தில் சல்ஃபானிக் அமிலம்

(iii) அயோடின், சோடியம் மொகாப்டைடுவுடன் விளைபுரிந்து டைசல்ஃபைடுவைத் தருகிறது.

$$2C_2H_5SNa + I_2 \longrightarrow C_2H_5S.S.\ C_2H_5 + 2NaI$$

டைஎத்தில் டை சல்ஃபைடு

(iv) கார்பாக்சி அமிலத்துடன் விளைபுரிந்த தயோ எஸ்டர்களை கொடுக்கின்றன.

$$RSH + R, COOH \longrightarrow RiCOSR + H_2O$$

தயோ எஸ்ட்டர்.

(v) சோடியம் அல்லது பொட்டாசியத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை தருகிறது

$$2\,RSH + 2Na \longrightarrow 2\,RSNa + H_2$$
சோடியம்
மெர்காப்டைடு

$$RSNa + H_2O \rightleftharpoons RSH + NaOH$$

Rன் மூலக் கூறு எடை எண் அதிகமாக விருந்தால் கடைசி வினை மீள் வினையாகவிருக்காது. இடமிருந்து வலம் மாத்திரம் செல்லும்.

(vi) மெர்குரிக் ஆக்சைடுவின் நீர்க்கரைசலுடன் வினை புரிந்து மெர்குரி மெர்க்காப்டைடுவை கொடுக்கிறது.

$$2\,RSH + HgO \longrightarrow (RS)_2\,Hg + H_2O$$
மெர்குரி
மெர்க்காப்டைடு

10-3. தயோ ஈதர்கள் (Thio ethers) அல்லது அல்க்கைல் சல்ஃபைடுகள் :

ஈதர்களில் ஆக்சிஜனுக்கு பதில் சல்பர் அணு இருக்கும் சேர்மம் தயோ ஈதராகும்)

10-3 (a) தயாரிப்பு

(i) அல்க்கைல் ஹாலைடுவை, பொட்டாசியம் சல்ஃபைடு அல்லது சோடியம் அல்க்கைல் மெர்க்காப்ட்டைடுவின் ஆல் கஹால் கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் தயோ ஈதர் கிடைக்கிறது.

$$2\,C_2H_5I + K_2S \longrightarrow (C_2H_5)_2\,S + 2KI$$
எத்தில்
சல்ஃபைடு

$$C_2H_5I + C_2H_5SNa \longrightarrow (C_2H_5)_2S + NaI$$

(ii) ஈதருடன் பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா சல்ஃபைடுவை, P_2S_5, சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் எத்தில் சல்ஃபைடு கிடைக்கிறது,

$$5\,C_2H_5OC_2H_5 + P_2S_5 \longrightarrow 5\,C_2H_5SC_2H_5 + P_2O_5$$
ஈதர் — எத்தில் சல்ஃபைடு.

(ii) 300°Cல் மெர்க்காப்டனின் ஆவியை சினக்சல்ஃபைடு அலுமினு ($ZnS+Al_2O_3$) கலவையின் மேல் செலுத்தினுல் சல்ஃபைடு கிடைக்கிறது,

$$2\,RSH \longrightarrow RSR + H_2S$$

(iv) தயால், ஒலிஃபினுடன், பர் ஆக்சைடு முன்னிலையில் சேர்ந்து தயோ ஈதரைக் கொடுக்கிறது,

$$RCH{=}CH_2 + R^1SH \longrightarrow RCH_2{\cdot}CH_2\,SR.$$

(v) $CH_3(CH_2)_4\,CH_2SNa + CH_3I \xrightarrow{CH_3OH}$
சோடியம் ஹெக்சில் மெர்காப்டைடு

$$CH_3(CH_2)_4\,CH_2\,SCH_3 + NaI$$

1-மெத்தில் தயோ ஹெக்சேன்
(1-Methyl thiohezane)

இவ்வினை வில்லிய சம்சன் ஈதர் தொகுப்பு முறையை ஒத்தது சல்ஃபர் ஆனது ஆக்சிஜனை விட அதிக கருகவர் தன்மை (nucleophilic) யுடையதாகையால் இவ்வினை சுலபமாக நடந்து அதிக விளைச்சலை கொடுக்கிறது.

10-3 (b) *தயோ ஈதரின் பண்புகள்*

அல்க்கைல் சல்ஃபைடுகள் எளிதாக ஆவியாகும் நீர்மங்கள். நடுநிலை (neutral) யுள்ளது, தூய்மையான தயோ ஈதரைப் போன்ற மணமுள்ளது, நீரில் கரையாது. அதே கார்பனையுள்ள ஈதர், மெர்க்காம்டன்களை விட கொதிநிலை அதிகம். தூய்மையற்ற நிலையிலிருக்கும்பொழுது தயோ ஈதர் துர் நாற்றத்தைக் கொடுக்கிறது,

10-3 (c) *தயோ ஈதரின் விளைவுகள்*

(i) அறை வெப்ப நிலையில் தயோ ஈதர் அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்படுகிறது.

$$R_2S \xrightarrow[\text{அசெட்டிக் அமிலம்}]{H_2O_2\ (1\ \text{சமான எடை})} R_2S \longrightarrow O$$

சல்ஃபாக்சைடு
(sulphoxide)

$$R_2S \xrightarrow[\text{அசெட்டிக் அமிலம்}]{H_2O_2\ (\text{4 சமான எடைகள்})} R_2SO_2$$

சல்ஃபோன்
(sulphone)

ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவுக்கு பதில் நைட்ரிக் அமிலத்தை யாவது பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுவையாவது ஆக்சிஜன் ஏற்றம் வினைபொருளாகப் பயன்படுத்தலாம்.

(CH_3) SO என்பது மெத்தில் சல்ஃபாக்சைடு (methyl sulphoxide) வாகும், அது ஒரு முக்கிய கரைப்பானாகும்.

(ii) அல்க்கைல் ஹாலைடுவும், அல்க்கைல் சல்ஃபைடுவும் சேர்ந்து சல்ஃபோனியம் சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன. இவ் வினை மீள் தன்மையுள்ளது. நீரில் கரைந்து அயனியாகும் தன்மையுடையவை சல்ஃபோனியம் சேர்மங்கள் சல்ஃபோனியம் ஹைட்ராக்சைடுகளை கொடுக்கின்றன. இது வீரியமுள்ள காரம். சூடுபடுத்தினால் சல்ஃபோனியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்க்கீனைத்தருகிறது.

$$R^1SR + CH_3I \rightleftharpoons R^1\overset{\oplus}{S}(CH_3)R\ \ I^{\ominus}$$

சல்ஃபோனியம் அயோடைடு
(sulphonium iodide)

$$R^1\text{-}S(CH_3)\text{-}R\ I \xrightarrow{\text{ஈரமுள்ள } Ag_2O} R^1\text{-}\overset{\oplus}{S}(CH_3)\text{-}R\ \ OH^-$$

10-4. *மஸ்ட்டார்டு வாயு* (Mustard gas) :—$S(CH_2CH_2Cl)_2$

எத்திலீன் குளோரைடுவையும் சல்ஃபர் குளோரைடு வையும் வினைபுரியச் செய்தால் மஸ்ட்டார்டுவாயு கிடைக்கிறது. இதன் வாய்ப்பாடு பெயர் $\beta\beta^1$-டைகுளோரோ-டை எத்தில் சல் ஃபைடு$S(CH_2CH_2Cl)_2$. இது ஒரு விஷவாயு முதலாவது உலகப் போரில் வாயுவாக பயன் படுத்தப்பட்டது. நிறமற்ற கனமான எண்ணை. கொதிநிலை 216°C நீரில் கரையாது கடுகு போன்ற வாசனையுள்ளது. அதன் ஆவி உடம்பில் பட்டால் பட்ட இடம் வீங்கி வெடிக்கும் ரப்பர், கன காலணிவழியாக உள்ளே செல்

லும் தன்மையை உடையது. சுவாசப்பையைப் பாதிக்கும் குணமுடையது. ஆனால் கிளர்வுற்ற கரி இதை உறிஞ்சும். சலவைத்தூள் (அல்லது குளோரின்) இதை விரைவில் விஷமற்ற சல்ஃபாக்சைடுவாக மாற்றிவிடுகிறது.

$$S_2Cl_2 + 2CH_2{=}CH_2 \longrightarrow S(CH_2Cl)_2 + S$$

எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரினையும் Na_2Sயையும் வினைபுரியச் செய்தும் தயாரிக்கலாம் :...

$$2\begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2Cl\end{array} + Na_2S \longrightarrow NaCl + (CH_2OH{\cdot}CH_2-)_2S \xrightarrow{HCl} (Cl\,CH_2{\cdot}CH_2-)S$$

எத்திலீன் குளோரோஹைட்ரின் — மஸ்டார்டு வாயு

மஸ்டார்டு வாயு நீரில் கரையாது. அநேக கரிம கரைப்பான்களில் கரையும்.

10-5. சல்ஃபோனல் (sulphonal)

சல்ஃபோனல் என்பது ஒரு முக்கிய சல்ஃபோன் ஆகும். 2 : 2 — பிஸ் (எத்தில் சல்ஃபோனைல்)-புரொப்பேன் என்பது அதன் வாய்பாடு பெயர். டை மெத்தில் டை எத்தில் மெர்க்காப்டாலை பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சல்ஃபோனல் கிடைக்கிறது. இது நிறமற்ற திண்மம். உருகுநிலை 126°C. அமிலங்களும் காரங்களும் அதை பாதிக்காது. தூக்கம் கொடுக்கும் மருந்தாக பயன்படுகிறது. சுடு நீரில் கரையும்

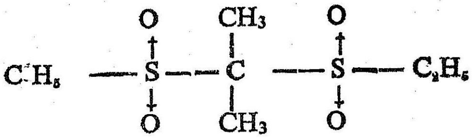
$$CH_3COCH_3 + 2C_2HSH \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

அசெட்டோன்

$$(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + 4(O) \longrightarrow (CH_3)_2C(SO_2{\cdot}C_2H_5)_2$$

டை மெத்தில் டை எத்தில் மெர்க்காப்டால் (dimethyl dithyl mercaptol) Or (acetone mercaptol) — சல்ஃபோனல்

சல்ஃபோனலின் உள் அமைப்பு வாய்பாடு கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



வினாக்கள்

1) மெர்க்காப்ட்டன்கள் யாவை? ஏன் அவ்வாறு அழைக்கப்படுகின்றன? எத்தில் மெர்க்காப்ட்டன் தயாரிப்பு முறைகளை விவரி.

2) சல்ஃபாக்சைடு, சல்ஃபான் முதலியவைகளை தயாரிப்பது எப்படி? சல்ஃபோனியம் உப்புகள் என்பவை யாவை? அவைகளின் பண்புகளைக் கூறு.

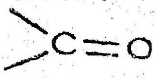
3) குறிப்பு எழுதுக,

(a) மஸ்டார்டு வாயு (b) அல்க்கைல் சல்ஃபைடு (c) சல்ஃபோனல்

11. கார்போனைல் சேர்மங்கள்
ஆல்டிஹைடும் கீட்டோனும்

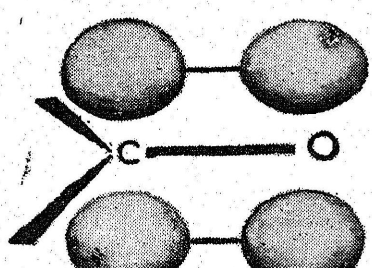
(Carbonyl Compounds — Aldehydes and Ketones)

ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் இவ்விரண்டுமே கார்போனைல் தொகுதியை பெற்றிருக்கின்றன. ஆல்டிஹைடுவில் கார்போனைல் தொகுதியுள்ள கார்பன் ஒரு ஹைட்ரஜனுக்கும், ஒரு கார்பனுக்கும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. கீட்டோனின் கார்போனைல் கார்பன் வேறு இரு கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைகப்பட்டிருக்கிறது. ஆல்டிஹைடுவை RCHO என்றும், கீட்டோனை RCOR' என்றும் எழுதுவர்.



11-1. பெயரிடுதல்

11-1-(a) ஆல்டிஹைடு IUPAC முறையில் ஆல்டிஹைடுவின் பெயர் ஏல் (-al) என்று முடியும். ஆல்டிஹைடு தொகுதி சேர்ம வாய்பாடுவின் கடைசியில் இருப்பதால் அதன் இருப்பிடத்தை எண்ணால் குறிக்கத் தேவையில்லை. டை ஆல்டிஹைடுகள் — இடையால் (edial) என்று முடிகின்றன. அடைபடாத ஆல்டிஹைடுகள் — இனேல் (enal) என்று முடிகின்றன. ஆல்டிஹைடுவை முன்சேர்க்கை (prefix) யால் குறிப்பிடவேண்டுமானால் ∴பார்மைல் (formyl) என்று பெயரின் முன் சேர்க்கப்படுகிறது.



பொதுமுறை இம்முறையில ஆல்டிஹைடுவின் பெயர் அமிலத்தின் வழிப்பெயராகும். இக் (-ic) என்று முடியும் அமி

லத்தின் பெயருக்கு பதில்— ஆல்டிஹைடு (aldehyde) என்ற பெயர் சேர்க்கப்படுகிறது. சங்கிலித் தொடரிலிருக்கும் பதிலீடு வின் இடத்தை கிரேக்க எழுத்துக்களால் (α, β, γ) காட்டப்படுகிறது. கார்போனைல் தொகுதியுடன் இணைந்திருக்கும் பக்கத்து கார்பனிலிருந்து இவ்வெழுத்துக்கள் ஆரம்பிக்கின்றன.

$CH_3\,CH_2\,CHO$
IUPAC : புரொப்பனேல்
(propanal)

பொதுமுறை : புரொப்பியானல்டிஹைடு
(propional dehyde)

C_2H_5
|
$CH_3{\cdot}CH_2CH\,CHO$

IUPAC : 2–எத்தில் பியூட்டனேல்

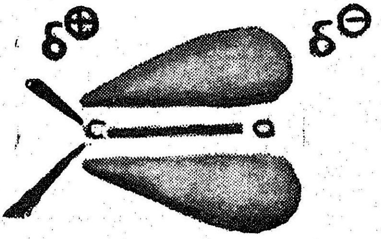
பொதுமுறை : α–எத்தில் பியூடரால் டிஹைடு

$CH_3CH=CH\,CHO$
IUPAC:- 2-பியூட்டினேல்
(2-Butenal)

பொதுமுறை : குரோட்டானல்டிஹைடு
(Crotonaldehyde)

11-1 (b) *கீட்டோன்*

IUPAC முறை கார்பனைல் தொகுதியையுடைய நீண்ட கிளையற்ற சங்கிலித் தொடரின் பெயரில் கடைசியிலுள் இ (-e) என்ற எழுத்து நீக்கப்பட்டு — ஓன் (one) என்ற எழுத்துக்கள் சேர்ககப்படுகின்றன. இரு கீட்டோன் தொகுதிகள் இருந்தால் டையோன் (dione) என்ற பெயர் சேர்க்கப்படுகிறது. கீட்டோன் தொகுதியை முன் சேர்க்கையாக காட்ட வேண்டுமானல் - ஆக்சோ (oxo) என்ற பெயர் சேர்மப் பெயரின் முன் சேர்க்கப்படுகிறது.



பொதுமுறை

$>CO$ தொகுதிக்கு கீட்டோன் (ketone) என்ற பெயர் தனியாக சேர்க்கப்படுகிறது. கீட்டோன் தொகுதியின் பெயரை முன் சேர்க்கையாகப் பயன் படுத்தவேண்டுமானல் (கீட்டோ (keto) என்ற பெயர் முன்னல் சேர்க்கப்படுகிறது.

$CH_3\,CO{\cdot}CH_3$
IUPAC : 2-புரொப்பெனோன்
(2-propanone)

$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH{\cdot}CH_2CH_3$
|
CH_3

பொதுப் பெயர் : அசெட்டோன்
அல்லது
டை மெத்தில் கீட்டோன்

CH_3 CO·COOH

IUPAC
2-ஆக்சோ புரொப்பியானிக் அமிலம்
(2-oxopropionic acid)

பொதுப்பெயர்
α-கீட்டோ புரொப்பியானிக் அமிலம்
(α-Ketopropionic acid)
Or
பைருவிக் அமிலம்
(pyruvic acid)

4-மெத்தில்-3-ஹெக்சனோன்
(4-Methyl-3-haxanone)
எத்தில் ஈரிணை-பியூட்டைல் கீட்டோன்
(ethyl sec-butyl ketone)

$$\overset{7}{CH_3}\cdot\overset{6}{CH_2}\,\overset{\underset{\|}{O}}{\overset{5}{C}}\cdot\overset{4}{CH} = \overset{3}{CH}\,\overset{\underset{\|}{O}}{\overset{2}{C}}-\overset{1}{CH_3}$$

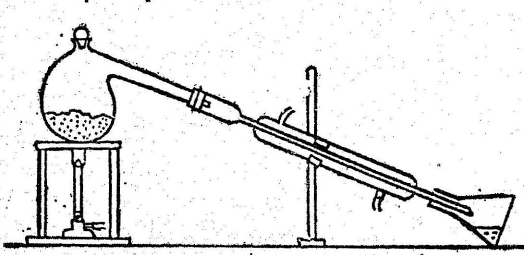
IUPAC : 3-ஹெப்ட்டீன் - 2, 5-டையோன்
(3-Heptene-2,5-dione)

11-2. கார்போனைல் தொகுதியின் மூலக்கூறு மண்டல விளக்கம் :

(Molecular orbital description of carbonyl group)

கார்பாக்சில் தொகுதியில் இருப்பதுபோல் கார்போனைல் தொகுதியிலுள்ள கார்பனும், ஆக்சிஜனும், கார்பனைல் தொகுதியுடன் இணைந்திருக்கும் இரு கார்பன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்கின்றன. உதாரணமாக அசெட்டோனில் C—C—O கோணம் 121 5$\pm$2° என்று அளக்கப்பட்டிருக்கிறது.

எத்திலீன் இரட்டைப் பிணைப்பும் கார்பேரனைல் பிணைப்பும், ஒரு σ-பிணைப்பையும், ஒரு π-பிணைப்பையும் உடையவை. ஆகையால் இவை கூட்டு வினைகளை கொடுக்ககூடியவை இரண்டும் ஒரே மாதிரியான கூட்டு வினைகளை கொடுக்க வேண்டுமென்றே தேவையில்லை.

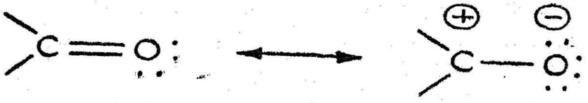


11—2. அசெட்டோன் தயாரித்தல்

கார்போனைல் தொகுதியில் ஆக்சிஜன் கார்பன் அணுவைக் காட்டிலும் அதிக எதிர்மின்தன்மையை உடையது. ஆகையால்

π எலக்ட்ரான்கள் ஆக்சிஜனை நோக்கி அதிக அளவில் சாய்ந்திருப்பதை படம் (11-1)ல் பார்க்கவும். இதனால் ஆக்சிஜன் சிறிதளவு எதிர்மின் சுமையுடையதாகவும், கார்பன் சிறிதளவு நேர்மின் சுமையுடையதாகவும் காணப்படுகிறது. இதனால் எலெக்ட்ரானை நாடிவரும் கரணிகள் (electrophilic reagents) முதலில் ஆக்சிஜனை தாக்குகின்றன.

இணை திறன் பிணைப்பு முறையின்படி (valence bond notation) கார்போனைல் தொகுதியை ஒரு உடன் இசைவு கலப்பாக கொள்ளலாம். அதில் கீழேயுள்ள அமைப்புகள் முக்கிய பங்கு கொள்ளுகின்றன.



11-3. *சில முக்கிய ஆல்டிஹைடுகள்*

11-3 (a). *ஃபார்மால்டிஹைடு* (Formaldehyde), HCHO

தாவர ஒளிச்சேர்க்கையின் பொழுது உண்டாவதாகத் தெரிகிறது. மெத்தனேல் என்றும் பெயரிடலாம்.

தயாரிப்பு

(i) மெத்தில் ஆல்கஹால் ஆவியையும் காற்றையும், 575°C-ல் சில்வர் கம்பி வலையின் மேலாவது, 400°C-ல் இரும்பு வினை தூண்டியையுடைய மாலுபிடீனம் டிரை ஆக்சைடுவின் மேலாவது செலுத்தினால் ஃபார்மால் டிஹைடு கிடைக்கிறது. 360°C-ல் காப்பர் வலையும் இவ்வினையை கொடுக்கிறது.

$$CH_3OH + [O] \longrightarrow \underset{\text{ஃபார்மால்டிஹைடு}}{HCHO} + H_2O + 36{\cdot}8 \text{ கி. காலரிகள்}$$

காற்று, மெத்தில் ஆல்கஹால் இரண்டும் சரியான அளவில் இருக்கவேண்டும். இல்லாவிடில் ஃபார்மிக் அமிலம் விளைந்து விடும். வெளிவரும் ஆவியை குளிர வைத்தால் ஃபார்மால் டிஹைடு, மெத்தில் ஆல்கஹால் நீர் மூன்றும் கலந்த கலவை கிடைக்கும். காய்ச்சி வடித்து அதிக அளவுள்ள ஆல்கஹாலை நீக்கவேண்டும். எஞ்சியிருக்கும் 40% ஃபார்மால்டிஹைடு, 8% மெத்தில் ஆல்கஹால், 52% நீர் முதலியவைகளையுடைய கலவை ஃபார்மாலின் (formalin) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது.

(ii) இயற்கை வாயுவை காற்றுல் மெதுவாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் குறைந்த அளவில் ஃபார்மால் டிஹைடு கிடைக்கிறது.

பண்பும் பயனும்

காரமான மணமுடைய வாயு. நீர்மமாக குளிர்விக்கலாம். நீர்மத்தின் கொதிநிலை 21°C. நீரில் அதிகமாக கரையும். பாக்டீரியாவை கொல்லும் தன்மையுண்டு. ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் ஃபார்மிக் அமிலத்தை (H·COOH) கொடுக்கிறது. ஒடுக்கினுல் மெத்தில் ஆல்கஹாலை தருகிறது. ஃபார்மால் டிஹைடு ஒரு நச்சுக்கொல்லியாகும். உயிரியலில் உடற்கூறு மாதிரிகளை (specimen) பாதுகாக்க ஃபார்மாலினை பயன்படுத்து கிருர்கள். பேக்கலைட் (bakelite) காலாலித் (galalith) முதலிய பிளாஸ்டிக் வகைகள் ஃபார்மால்டிஹைடுவிலிருந்து செய்யப் படுகிறது. உருட்ரோபின்னும் (urotropine), நைட்ரிக் அமில மும் வினை புரிந்து சைக்ளோனைட் (cyclonite) $(CH_2)_4$ N_8 $(NO_2)_3$ என்ற வெடி மருந்தை கொடுக்கிறது. இது T.N.T. யைவிட வலிமை வாய்ந்தது. ஃபார்மமின்ட் (formam'nt) என்ற பெய ரில் லாக்ட்டோஸ் (lactose) என்ற சர்க்கரையுடன் சேர்ந்து தொண்டை மருந்தாக (throat lozenges) பயன்படுத்தப்படுகிறது. சாய வகைகள் செய்யவும்; ஜெலடின்; பிசின் முதலியவை களை கடினமாக்கும் கரணியாகவும் பயன்படுகிறது. டானின் (tannin) என்ற சேர்மத்திற்கு பதில் தோல் பதனிடுவதற்கு பயன் படுகிறது.

சோதனை

(1) சிரிவர் சோதனையில் (Schryner's test) 2 க.செ.மீ. 1% ஃபினைல் ஹைட்ரசின் ஹைட்ரோ குளோரைடு கரைசலும், 1 க.செ.மீ. 5% பொட்டாசியம் ஃபெர்ரி சயனைடு கரைசலும், மிக நீர்த்த ஃபார்மால் டிஹைடு கரைசலுடன் சேர்த்துக் குலுக்கி, பிறகு 5 க.செ.மீ. அடர்ந்த HCl-யை சேர்த்தால் இளஞ் சிவப்பு நிறம் தோன்றுகிறது.

(2) 1 க.செ.மீ. 1% ஃபினைல் ஹைட்ரசின் ஹைட்ரோ குளோரைடு கரைசலையும், 1 க.செ.மீ. நீர்த்த சோடியம் நைட்ரோ பிரஸ்ஸைடு கரைசலையும் நீர்த்த ஃபார்மால் டிஹைடு கரைசலுடன் சேர்த்துக் குலுக்கி, பிறகு அதிக அளவில் சோடி யம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை சேர்த்தால் நீல நிறம் தோன்று கிறது.

(3) ஃபார்மால்டிஹைடுவின் அளவைி நிர்ணயிக்க, குறித்த அளவை எடுத்துக் கொண்டு, அதை 3% H_2O_2 கரைசலால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யவேண்டும். விளைந்த ஃபார்மிக் அமிலத்துடன் குறித்த அளவு நார்மல் NaOH கரைசலை சேர்த்து நடுநிலையாக்கியப் பிறகு எஞ்சிய சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுவை நார்மல் HCl அமிலத்துடன் தரம் பார்க்க வேண்டும்.

$$HCHO + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow HCOONa + 2\ H_2O$$

முக்கிய வினைகள்

படிவரிசையில் HCHO போன்ற முதல் படி வேறுபட்டு காணப்படுகிறது. (i) அமோனியாவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் மற்ற ஆல்டிஹைடுகளைப்போல் ஆல்டிஹைடு — அமோனியா சேர்மத்தைக் கொடுப்பதில்லை. பதிலாக ஹெக்சா மெத்திலீன் டெட்ரமீன் (hexamethylenetetramine) என்ற சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. இது ஒரு வளைய சேர்மம் படிக அமைப்பிலுள்ள

$$6\ HCHO + 4\ NH_3 \text{ கரைசல்} \longrightarrow (CH_2)_6 N_4 + 6\ H_2O$$

திண்மம். இதை உருட்ரோபின் அல்லது அமீனோஃபார்ம் (aminoform) என்று கூறுவர். கீல்வாதம் (gout), முடக்கு வாதம் (Rheumatism) முதலியவைகளுக்கு மருந்தாகப் பயன்படுகிறது. நைட்ரிக் அமிலம் இத்துடன் வினை புரிந்து சைக்ளோனைட்டு என்ற வெடி மருந்தை தருகிறது.

(ii) α-ஹைட்ரஜன் இல்லாததால் *கன்னிசாரோ* (cannizzaro reaction) வினையை தருகிறது. ஆக்சிஜன் ஏற்றமும், ஒடுக்கமும் ஒருங்கே நடைபெறுகின்றன. அமிலமும், ஆல்கஹாலும் கிடைக்கிறது.

$$2\ HCHO + 50\%\ NaOH \text{ கரைசல்கள்} \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$$

(iii) நீர்த்த கரைசலில் ஃபர்மால்டிஹைடு நீருடன் வினை புரிந்து மெத்திலீன் கிளைக்காலை (methylene glycol) தருகிறது இதுவே நீர்க்கரைசலில் அதன் நிலைத்தன்மைக்கு காரணம்.

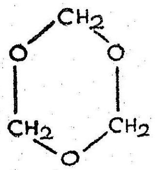
$$HCHO + H_2O \rightleftharpoons CH_2 (OH)_2$$

மெத்திலீன் கிளைக்கால்

(iv) ∴ பார்மால்டிஹைடுவானது கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்ற வீரியமற்ற காரத்தின் முன்னிலையில் பலடியாகி

$C_6H_{12}O_6$ என்ற வாய்ப்பாடையுடைய சர்க்கரைகளை கொடுக்கிறது, இதை ஃபார்மோஸ் (formose) அல்லது α-ஆக்ரோஸ் (α-acrose) என்று கூறுவர்.

(v) ஃபார்மால்டிஹைடு வாயுவை, அறை வெப்ப நிலையில் வைத்திருந்தால் பலபடியாகி டிரை ஆக்சான் (trioxan) அல்லது டிரை ஆக்சிமெத்திலீன் (trioxymethylene) அல்லது மெட்டா ஃபார்மால்டிஹைடு (metaformaldehyde) என்ற வெள்ளை திண்மத்தை கொடுக்கிறது, உருகு நிலை 61°C. இது ஒரு மும்மைப்படி $(CH_2O)_3$. நீரில் கரையும். ஒடுக்கும் தன்மை இராது. வளைய அமைப்பை உடையது. கரிம கரைப்பானில் கரையும்.



(vi) நீரின் ஃபார்மால்டிஹைடு கரைசலின் ஆவிபோக்கினால் வெள்ளை நிறப் பொடியொன்று கிடைக்கிறது. உருகுநிலை 122°C. இதன் பெயர் பாரா ஃபார்மால்டிஹைடு (paraformaldehyde) $(CH_2O)_n \cdot H_2O$ என்பது வாய்பாடு. n-என்பது 6லிருந்து 80 வரை இருக்கும். இதை சூடுபடுத்தினால் ஃபார்மாடிஹைடு கிடைக்கும்.

பார்மால்டிஹைடுவின் கரைசலுடன் அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் $(CH_2O)_x \cdot H_2O$ (x-என்பது 100க்கும் அதிகம்) என்ற பலபடி கிடைக்கும். இதன் பெயர் பாலி ஆக்சி மெதிலீன் (polyoxymethylene) ஆகும், இது ஒரு வெள்ளை திண்மம். சூடுபடுத்தினால் ஃபார்மால்டிஹைடுவை திரும்பிப் பெறலாம்.

11·3 (b). அசெட்டால்டிஹைடு (Acetaldehyde), CH_3CHO.

ஆல்கஹால் நொதித்தலில் உடன் விளைவுப் பொருளாக கிடைக்கிறது. எத்தில் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் முதல் விளை பொருளாக கிடைக்கிறது. இவ்வினையில் சோடியம் டைகுரோமேட்டும் சல்ஃபூரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையாவது, மாங்கனீசு டை ஆக்சைடுவும் சல்ஃபூரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையாவது ஆக்சிஜனேற்றம் கரணியாக

பயன்படுத்தலாம். எத்தில் ஆல்கஹாலை காற்றினால் 300°C-ல் காப்பர் முன்னிலையில் ஆகசிஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது அசெட்டால் டிஹைடு ஒரு முக்கிய வினை பொருளாகும்.

தயாரிப்பு

(i) சுமார் 45 கிராம் சோடியம் டை குரோமேட்டும், 150 க.செ.மீ. நீரும் காய்ச்சி வடிக்கும் குடுவையில் வைக்கப்படுகிறது. குளிர்கலமும், சொட்டு புனலையும் குடுவையின் வாயில் பொருத்தப்பட்டிருக்கின்றன. குளிர் கலத்தின் முடிவில் பனிக் கட்டியில் வைக்கப்பட்டிருக்கும் கொள்கலம் சேர்க்கப்படுகிறது. 70 க.செ.மீ. ஆல்கஹாலும் 40 க.செ.மீ. அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவை சொட்டு புனலில் வழியாக உள்ளே விட்டு குடுவையை மண் தட்டின்மேல் வைத்து சூடுபடுத்த வேண்டும். ஆல்டிஹைடு, சிறிது ஆல்கஹால், நீர் மூன்றும் வடிகிறது. நீரும், ஆல்கஹாலும் நீரற்ற கால்சியம் குளோரைடுவால் அகற்றப்படுகின்றன. எஞ்சியதை காய்ச்சி வடித்து நீரற்ற குளிர்ந்த ஈதரில் உறிஞ்சப்படுகிறது. இந்த ஈதர் கரைசலின் ஊடே உலர்ந்த அமோனியா வாயுவை செலுத்தினால் ஆல்டிஹைடு—அமோனியாவின் (aldehyde—ammonia) படிகங்கள் பிரிகின்றன. இதை வடிகட்டித்தாளில் வைத்து உலர்த்தி சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் தூய்மையான அசெட்டால்டிஹைடு (கொதி நிலை 21°C) கிடைக்கிறது. வடிநீரை பனிக்கட்டியால் குளிர்விக்கப்பட்ட கொள்கலத்தில் பெறவேண்டும்.

(ii) 20% சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் HgOவை கரைத்து சிறிது வெப்பப்படுத்த வேண்டும். இதில் அசெட்டிலீனை செலுத்தி பூரித கரைசலாக்கிக்கொள்ள வேண்டும். இக்கரைசலை 80°—100°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் அசெட்டால் டிஹைடு கிடைக்கிறது இதை காய்ச்சிவடித்து பனிக்கட்டியால் குளிர்வித்த கொள் கலத்தில் ஏற்கவேண்டும்.

$$CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow \underset{\text{வயனைல் ஆல்கஹால்}}{CH_2{=}CHOH} \dashrightarrow \underset{\text{அசெட்டால் டிஹைடு}}{CH_3{\cdot}CHO}$$

(iii) மெத்தில் வயனைல் ஈதரை நீரால் பகுத்தால் அசெட்டால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{மெத்தில் வயனைல் ஈதர்}}{CH_3OCH : CH :} + H_2O \dashrightarrow CH_3{\cdot}CHO + CH_3OH$$

(iv) இயற்கை வாயுவின் ஆக்சிஜனேற்றத்தாலும் அசெட்டால்டிஹைடுவைப் பெறலாம்.

பண்பும் பயனும்

நிறமற்ற நீர்மம். கொதி நிலை 21°C நெடியேறும் வாசனையுடையது. நீர், எத்தனுல், ஈதர் இவை ஒவ்வொன்றிலும் முழுவதுமாகக் கரைகிறது. அசெட்டிக் அமிலம், ஃபீனுல்பிசின்கள் (resins), தொகுப்பு மருந்துகள், ரப்பர் முடுக்கிகள் (accelerator) முதலியவைகளின் தயாரிப்பில் பயன்படுகிறது. நீர்க்கரைசலில் சுமார் 58% ஹைட்ரேட்டுவாக மாறி எத்திலிடின் கிளைக்காலைத் தருகிறது.

$$H_2O + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3CH(OH)_2$$

எத்திலிடீன்
கிளைக்கால்

சோதனை

(i) சோடியம் நைட்ரோ பிரஸ்ஸைடு கரைசலுடன் அசெட்டால்டிஹைடுவையும் பிப்பரிடின் (piperidine) சேர்மத்தையும் சேர்த்தால் நீல நிறம் தோன்றும்.

(ii) அசெட்டால்டிஹைடுவை சோடியம் நைட்ரோ பிரஸ்ஸைடு கரைசலுடன் சேர்த்துக் குலுக்கி பிறகு அதிக அளவு நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை சேர்த்தால் சிகப்பு நிறம் தோன்றும்.

(iii) அயடோஃபார்ம் வினையை கொடுக்கும். அமோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலை ஒடுக்கும். ஃபெக்லிங் (Fehling) கரைசலை ஒடுக்கும். ஷிஃப் கரணியின் நிறத்தை திருப்பிப் பெறச் செய்யும். செமி கார்பசோன், ஃபினைல் ஹைட்ரசோன் முதலிய படிகங்களைக் கொடுக்கும்—இவையாவும் ஆல்டிஹைடுவின் பொது பண்பறி சோதனைகள்.

அசெட்டால்டிஹைடுவுக்கும், ஃபார்மால்டிஹைடுவுக்குமுள்ள வினை வேறுபாடுகள்

(i) உலர்ந்த அமோனியாவும் அசெட்டால்டிஹைடுவும் சேர்ந்து ஆல்டிஹைடு-அமோனியா சேர்மத்தை கொடுக்கிறது.

உலர்ந்த அமோனியாவும் ஃபார்மால்டிஹைடுவும் சேர்ந்து யூருட்ரோபினைத் தருகிறது.

(ii) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் அசெட்டால்டிஹைடு வினைபுரிந்து பிசின் பொருளை கொடுக்கிறது.

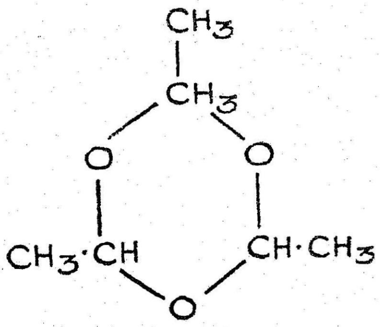
சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் ஃபார்மால்டிஹைடு வினை புரிந்து கனிசாரோ வினை (Cannizzaro reaction)யைத் தருகிறது. இவ்வினையால் ஃபார்மிக் அமிலமும், மெத்தில் ஆல்கஹாலும் ஒரே நேரத்தில் விளைகின்றன,

(iii) ஃபினாலுடன் அசெட்டால்டிஹைடு பிளாஸ்டிக் பொருளை கொடுப்பதில்லை. ஃபினாலுடன் ஃபார்மால்டிஹைடு சுருக்கு வினை (condensation) புரிந்து பேக்கலைட் (bakelite) போன்ற பிளாஸ்டிக் பொருளைக் கொடுக்கிறது.

அசெட்டால்டிஹைடுவின் பல படிகள் (Polymers)

(i) அசெட்டால்டிஹைடுவுடன் சில சொட்டுகள் அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை சேர்த்தால் வினை தீவிரமாக நடந்து மும்மைப் படியான பாரால்டிஹைடு (Paraldehyde) $(CH_3\cdot CHO)_3$ கிடைக்கிறது. இது நல்ல மணமுள்ள நீர்மம். கொதி நிலை 128°C. தூக்க மருந்தாக பயன்படுகிறது. அதற்கு ஒடுக்கும் தன்மை இல்லாததால் தனி ஆல்டிஹைடு தொகுதி இல்லையென தெரிகிறது. நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து வடித்தால் அசெட்டால்டிஹைடு வடிகிறது.

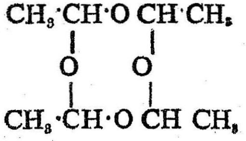
பாரால்டிஹைடுவின் அமைப்பு கீழ்வருமாறு :



(ii) 0°Cல் அசெட்டால்டிஹைடிவுடன் சில சொட்டுகள் அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் நாற்படி(tetramer) மெட்டால்டிஹைடு, $(CH_3CHO)_4$ (metaldehyde) கிடைக்கிறது.

இது ஒரு வெள்ளை திண்மம். உருகு நிலை 246°C நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் அசெட்டால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

மெட்டால்டிஹைடுவின் அமைப்பு :



11-3.(c) குளோரால் (Chloral) $CCl_3 \cdot CHO$.

இதை டிரை குளோரோ அசெட்டால்டிஹைடு என்றும் கூறலாம். முதலில் குளிர்ந்த ஆல்கஹாலை உலர்ந்த] குளோரினின் பூரித கரைசலாக்கிக் கொள்ள வேண்டும். பிறகு வெப்ப நிலையை 80°க்கு கொண்டுவந்து 5-6 நாட்கள் குளோரினை ஆல்கஹால் கரைசலுள் செலுத்த வேண்டும். முதலில் ஆல்கஹால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்பட்டு ஆல்டிஹைடுவாக மாறுகிறது. அசெட்டால்டிஹைடு பிறகு குளோரின் ஏற்றம் செய்யப்பட்டு குளோராலை தருகிறது. குளோரால் பிறகு ஆல்கஹாலுடன் வினை புரிந்து குளோரால் ஆல்கஹாலேட்டுவை (chloral alcoholate) தருகிறது. இது ஒரு திண்மம்.

$$CH_3 \cdot CH_2OH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{அசெட்டால்டிஹைடு}}{CH_3CHO} + 2HCl$$

$$CH_3CHO + 3Cl_3 \longrightarrow \underset{\text{குளோரால்}}{CCl_3\,CHO} + 3HCl$$

$$CCl_3\,CHO + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{குளோரால் ஆல்கஹாலேட்டு.}}{CCl_3\,CH(OH)OC_2H_5}$$

இதை பிரித்தெடுத்து அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் குளோரால் வடிகிறது. இதை கால்சியம் கார்பனேட்டுவால் நடுநிலையாக்கி மறுபடியும் காய்ச்சி வடித்தால் தூய்மையான குளோரால் கிடைக்கும்.

பண்பும் பயனும்

குளோரால் ஒரு படிக திண்மம். உருகு நிலை 57°C. நீரில் கரையும். கூர்மையான ருசியுள்ளது. தனிவாசனையுள்ளது.

பலபடி ஆவதில்லை. ஷிஃப் சோதனையை (Schiff's test) கொடுப்பதில்லை. அமோனியா சேர்ந்த சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலை ஒடுக்குகிறது. D.D.T. செய்யப் பயன்படுகிறது.

வினைகள்

(i) அடர்ந்த HNO_3. குளோராலை, டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கிறது.

$$CCl_3CHO + [O] \longrightarrow CCl_3\,COOH$$

டிரை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்.

(ii) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் பிசின் பொருளை தருவதில்லை. குளோரோஃபார்மை தருகிறது.

$$CCl_3CHO + NaOH \longrightarrow CHCl_3 + H\,COONa$$

குளோரோ ஃபார்ம் — சோடியம் ஃபார் மேட்டு

(iii) குளோரால் நீருடன் கலந்து, குளோரால் ஹைட்ரேட்டுவை, தருகிறது. இவ்வினையில் வெப்பம் உமிழப் படுகிறது. குளோரால் ஹைட்ரேட்டு 100°Cல் கூட பகுதிச் சிதைவையே கொடுக்கிறது.

$$CCl_3CHO + H_2O \longrightarrow CCl_3CH(OH)_2$$

குளோரால் — குளோரால்ஹைட்ரேட்டு

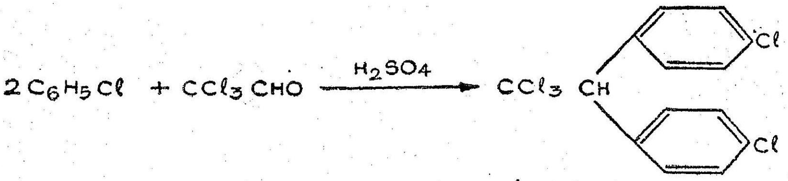
குளோரின் 'எலேக்ட்ரான் தூண்டல்' விளைவால் (Inductive-Effect) கார்பனிடமிருந்து எலெக்ட்ரான்கள் இழுக்கப்படுகின்றன. இதனால் கார்பன் சிறிது நேர் மின் தன்மையுள்ளதாகி OH^- என்ற எதிர்மின் தொகுதியை தன் பால் இழுத்து சேர்மத்தை நிலைத்தன்மையாக்குகிறது.

(iv) குளோரால் அலுமினியம் எத்தாக்சைடுவால் ஒடுக்கப்பட்டு டிரை குளோரோ எத்தனாலை கொடுக்கிறது.

$$CCl_3\,CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CCl_3{\cdot}CH_2OH.$$

(v) குளோரோ பென்சீனையும் (chlorobenzene), குளோராலையும், அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து காய்ச்சி

னால் P : P¹—டைகுளோரோடைஃபினைல் டிரை குளோரோ ஈத்தேன் (P : P¹-dichlorodiphenyltrichloroethane) கிடைக்கிறது. இதுவே D.D.T. என்பது.



p:p'—டைகுளோரோ டைஃபினைல் டிரைகுளோரோ ஈதேன்

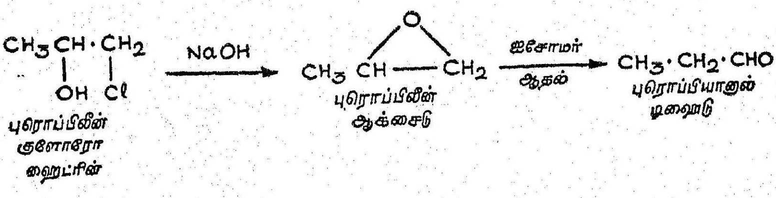
11-3 (d)—புரொப்பியானல்டிஹைடு, $CH_3.CH_2 \cdot CHO$.

இதன் கொதிநிலை 49°C

(i) ஆக்சோ முறை (oxo process) :—

எத்திலீன், கார்பன் மானாக்சைடு, ஹைட்ரஜன் முதலிய மூன்றையும் 125-145°Cல் வினைவேக மாற்றியின் மேல் அதிக அழுத்தத்தில் செலுத்தினால் புரொப்பியானல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

(ii) புரொப்பிலீன் ஆக்சைடுவை நீராவியால் அலுமினா-சிலிகா வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஐசோமராக்கி புரொப்பியானல்டிஹைடுவை பெறலாம்.



11-3 (e) n-ஆக்டால்டிஹைடு (n-octaldehyde) $C_8H_{16}O$, n-நானல் டிஹைடு(n-nonaldehyde) C_9H_8O முதலியன ரோஜா எண்ணெயிலும், n-டெகால்டிஹைடு n- decaldehyde), $C_{10}H_{20}O$, ரோஜா எண்ணெய், ஆரஞ்சு தோல் எண்ணெயிலும் கிடைக்கின்றன.

11-4. பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள்—ஆல்டிஹைடுகள்

(i) ஓரிணை ஆல்கஹாலின் ஆக்சிஜனேற்றம் ஆல்டிஹைடுவைத் தருகிறது. ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யும் வினை பொருள்

டைகுரோமேட்டின் அமிலக் கரைசலாகும். இதற்கு பதிலாக ஆல்கஹால் ஆவியையும் காற்றையும் சுமார் 250°Cக்கு சூடு படுத்திய வெள்ளி உலோகக் கம்பி வலையின் மேல் செலுத்த லாம்.

$$R{\cdot}CH_2OH + [O] \longrightarrow R{\cdot}CHO + H_2O$$

ஆல்கஹால் ஆவியை 300°Cக்கு சூடுபடுத்திய காப்பர் கம்பி வலையில் மேல் செலுத்தினால் ஹைட்ரஜன் நீக்கப்பட்டு ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$RCH_2OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} R{\cdot}CHO + H_2$$

(ii) கொழுப்பு அமிலத்தின் கால்சியம் உப்புவையும், கால்சியம் ஃபார்மேட்டுவையும் சேர்த்து உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சினால் ஆல்டிஹைடு குறைந்த விளைச்சலில் கிடைக்கிறது.

$$(RCOO)_2\,Ca + \underset{\text{கால்சியம் ஃபார்மேட்டு}}{(HCOO)_2\,Ca} \longrightarrow 2RCHO + 2CaCO_3$$

(iii) ஃபார்மிக் அமிலத்தின் ஆவியையும், கொழுப்பு அமிலத்தின் ஆவியையும் சேர்த்து 300°Cக்கு சூடுபடுத்திய மானங்கனஸ் ஆக்சைடுவின் (Manganous oxide) மேல் செலுத்தினால் ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது. மானங்கனஸ் உப்பு இடைச்சேர்மமாக தோன்றுகிறது என்று கண்டு பிடித்துள்ளார்கள்.

$$RCOOH + HCOOH \longrightarrow R{\cdot}CHO + CO_2 + H_2O$$

(vi) 'ஜெம்' டை ஹாலைடுகளை (gem-dihalides) நீரால் பகுத்தால் ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது. இரண்டு ஹாலஜன் அணுக்களையும் ஒரே கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்ட ஹாலைடு ஜெம் ஹாலைடு என்ற பெயரால் அழைக்கப் படுகிறது.

$$RCHCl_2 \xrightarrow{NaOH} RCH(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} R{\cdot}CHO$$

(v) $RCH = CHR^1$ என்ற மாதிரி அமைப்பையுடைய ஒலிஃபினை ஓசோன் பகுப்பு முறைக்கு உட்படுத்தினால் ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$RCH{=}CHR^1+O_3 \longrightarrow \underset{|\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;|}{RCH-O-CHR^1} \xrightarrow[\text{வினைவேக மாற்றி}]{H_2} RCHO+R^1CHO$$
$$O \text{———} O$$

(vi) ***ரோசன்மண்ட் ஒடுக்கம்*** (Rosenmund's reduction)

இவ் வினையில் பேரியம் சல்ஃபேட்டு (Barium sulphate) பொடியின் மேல் தூவப் பட்ட பல்லாடியம் அல்லது பல்லாடியம் ஹைட்ராக்சைடு [Pd(OH)$_2$] வினைவேகமாற்றியாக பயன் படுத்தப் படுகிறது. கொதிக்கும் சைலீன் (xylene) அல்லது அசெட்டோன் கரைப்பானுகப் பயன்படுகிறது. அமில குளோரைடுவை கரைப்பானில் கரைசலாக்கிக் கொண்டு அதன் ஊடே ஹைட்ரஜனை மேலே கூறிய வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் செலுத்தினுல் ஆல்டிஹைடு கிடக்கிறது.

$$RCOCl + H_2 \longrightarrow RCHO + HCl$$

(vi) ஒரு மூலக்கூறு கிரிக்னுர்டு வினைபொருளை ஒரு மூலக்கூறு எத்தில் ஃபார்மேட்டுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + RMg\times \longrightarrow RCHO + Mg\,(OC_2H_5)\times$$

(vii) குறைவெப்ப நிலையில் அல்க்கைல் சயனைடுவை குறித்த அளவு லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு (LiAlH$_4$) வால் ஒடுக்கினுல் ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

ஸ்டீபன் முறையில் (Stephen's method) அல்க்கைல் சயனைடு ஈதரிலாவது, எத்தில் ஃபார்மேட்டிலாவது கரைக்கப்பட்டு ஸ்டானஸ் குளோரைடு (Stannous chloride) ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கப்படுகிறது.

$$RCN \longrightarrow RCHO$$

ஆல்டிஹைடுவின் பொதுப் பண்புகள் :

ஆல்டிஹைடுபடி வரிசையில் கீழ்படிகளான ஃபார்மால்டிஹைடுவும் அசெட்டால்டிஹைடுவும் சாதாரண வெப்ப நிலையில் ஆவியாகவிருக்கின்றன. மூலக் கூறு எடை அதிகரிக்க அதிக

ரிக்க கொதிநிலை அதிகரிக்கிறது. ஆல்டிஹைடுகளின் கொதிநிலையை விட குறைந்தது. மேல்படிகள் அவ்வளவு முக்கியமானவையல்ல சில ஆல்டிஹைடுகள் வாசனைப் பொருளில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ஆல்டிஹைடு C_2H_2nO

பெயர்	வாய்பாடு	கொதிநிலை	ஒப்பு அடர்த்தி
∴பார்மால்டிஹைடு	HCHO	—21	0·185(–20°Cல்)
அசெட்டால்டிஹைடு	CH_3CHO	20·8°	0·79
புரொப்பியானல்டிஹைடு	C_2H_5CHO	49	0·807
n–பியூட்டிரால்டிஹைடு	C_3H_7CHO	73	0·817
n–வாலரால்டிஹைடு (n-Valeraldehyde)	C_4H_9CHO	102	0·819

11·5. ஆல்டிஹைடுவின் பொது வினைகள்

(i) ரோசனிலின் ஹைட்ரோகுளோரைடுவை (Rosaniline hydrochloride) நீரில் கரைத்துக் கொண்டு அதன் வழியே SO_2 வாயுவை செலுத்தினல் இளஞ் சிவப்பு நிறம் (magneta colour) மறைகிறது. இக் கரைசல் ஷி∴ப் வினை பொருள் (Schiff's reagent) என வழங்கப்படுகிறது. இத்துடன் ஆல்டிஹைடுவைச் சேர்த்தால் சிகப்பு நிறம் திரும்பியும் கிடைக்கிறது. இவ் வினையின் வழிமுறை தெரியவில்லை.

(ii) காப்பர் டார்ட்டரேட்டு அணைவு சேர்மத்தை காரக் கரைசலில் கொண்டதற்கு ∴பெஹ்லிங் கரைசல் (Fehling's solution) எனப் பெயர். இதை ஆல்டிஹைடுகள் சிவப்பு கூப்ரஸ் ஆக்சைடுவாக (cuprous oxide) மாற்றுகின்றன. அசெட்டால்டிஹைடுவும், குரோட்டனல்டிஹைடுவும் (crotonaldehyde) இவ் வினையை கொடுப்பதில்லை.

இவ் வினையில் ஆல்டிஹைடுகள் அமிலமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்படுகின்றன.

(iii) அமோனியா சேர்ந்த சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலின் பெயர் டாலன் வினைபொருள் (Tollen's reagent) ஆகும். ஆல்டிஹைடுகள் இவ் வினைபொருளை ஒடுக்கி கண்ணாடி குழாயின் மேல் வெள்ளி ஆடியை Silver mirror) தோற்றுவிக்கின்றன. கீட்டோன்கள் இவ்வினையை கொடுப்பதில்லை.

(iv) ஃபார்மால்டிஹைடுவைத் தவிர மற்ற ஆல்டிஹைடு கள் அடர்ந்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சூடு படுத்தினால் பிசினை கொடுக்கின்றன.

$$2CH_3{\cdot}CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3{\cdot}CH=CH.CHO \xrightarrow[H_2O]{+CH_3CHO} CH_3CH=CH{\cdot}CH=CHCHO$$

பிசின் பொருள்

(v) டிச்சென்க் கோவினை (Tischenko reaction)

α-ஹைட்ரஜன் இல்லாத H·CHO (formaldehyde) போன்ற ஆல்டிஹைடுகள் கன்னி சாரோவினையை கொடுக்கின்றன (11-3 (a) பார்க்க). மற்றவை சாதாரணமாக 50% காரத்துடன் வினை புரிந்து இவ் வினையை கொடுப்பதில்லை.

ஆனால் எல்லா ஆல்டிஹைடுகளும் அலுமினியம் எத்தாக் சைடுவுடன் (aluminium ethoxide) வினை புரிந்து கன்னிசாரோ (cannizzaro reaction) வினையை கொடுக்கின்றன. விளைந்த ஆல் கஹாலும் அமிலமும் சேர்ந்து எஸ்டரை கொடுக்கின்றன, இதை டிச் சென்க்கோவினை என்பர்.

$$\underset{\text{அசெட்டால்டிஹைடு}}{2CH_3{\cdot}CHO} \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} \underset{\text{எத்தில் அசெட்டேட்டு}}{CH_3COOC_2H_5}$$

ஆக்சிஜன் ஏற்றம்

(vi) ஆல்டிஹைடுவை பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு வின் சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய் தால் அதே எண்ணிக்கை கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலம் கிடைக்கிறது. 60°Cல் மாங்கனஸ் அசெட்டேட்டு முன்னிலை யில் காற்றினாலும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யலாம்.

$$CH_3{\cdot}CHO \xrightarrow{O} CH_3COOH$$

ஒடுக்கம்

(vii) ஆல்டிஹைடுவை, சோடியம் ரசக்கலவையும் நீரும் சேர்ந்த சேர்க்கையிலாவது, லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட் ரைடுவும் ($LiAlH_4$) ஈதரும் சேர்ந்த கலவையிலாவது, ஒடுக்கி னால் ஓரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. ஆல்டிஹைடுவின் ஆவியையும், ஹைட்ரஜனையும், 200°Cல் நிக்கல் நுண் பொடி களின் மேல் செலுத்தினாலும் ஓரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கும்.

$$RCHO + 2H \longrightarrow RCH_2OH$$

(viii) ஆல்டிஹைடு பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடுவுடன் (PCl_5) வினைபுரிந்து டைகுளோரைடுகளை கொடுக்கின்றன.

$$RCHO + PCl_5 = RCHCl_2 + POCl_3$$

$$CH_3{\cdot}CHO + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{எத்திலிடின் குளோரைடு}}{CH_3CHCl_2} + POCl_3$$

(ix) கூட்டு வினைகள் (addition reactions)-கருகவர் சேர்க்கை

(a) ஆல்டிஹைடுகள் ஹைட்ரோ சயானிக் அமிலத்துடன் (HCN) வினை புரிந்துசயானோ ஹைட்ரினைத் தருகின்றன.

$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3{\cdot}CH\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

அசெட்டால்டிஹைடு சயானோ ஹைட்ரின்

சயனோ ஹைட்ரினை நீரால் பகுத்தால் ஹைட்ராக்சி அமிலம் கிடைக்கும். அசெட்டால்டிஹைடு சயானோ ஹைட்ரின் நீர்ப்பகுப்பால் ($CH_3CH{\cdot}(OH)COOH$ (லாக்டிக் அமிலம் கொடுக்கிறது.

(b) பூரித சோடியம் பைசல்ஃபைட்டு (sodium bisulphite) கரைசல் ஆல்டிஹைடுவுடன் சேர்ந்து பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. இது நீரில் கரையும் பூரித பைசல்ஃபைட்டு கரைசலில் கரையாது. இது ஆல்டிஹைடுவை தூய்மையாக்க பயன் படுகிறது. 'ஆல்டிஹைடு-பைசல்ஃபைட்டு' சேர்மத்தை சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் ஆல்டிஹைடு திரும்பிப் பெறப்படும்.

$$CH_3CHO + NaHSO_3 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}SO_3Na$$

அசெட்டால்டிஹைடு பைசல்ஃபைட்டு

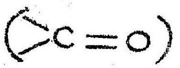
(c) அமோனியாவுடன் கூட்டு சேருகிறது. கூட்டு விளை பொருள் 'ஆல்டிஹைடு அமோனியா' (aldehyde ammonia) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது.

$$CH_3CHO + NH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-NH_2$$

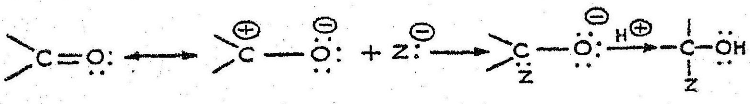
அசெட்டால் டிஹைடு
அமோனியா

நீர்த்த அமிலத்துடன் அசெட்டால்டிஹைடு அமோனியாவை சூடுபடுத்தினால் ஆல்டிஹைடு திருப்பிக் கிடைக்கிறது.

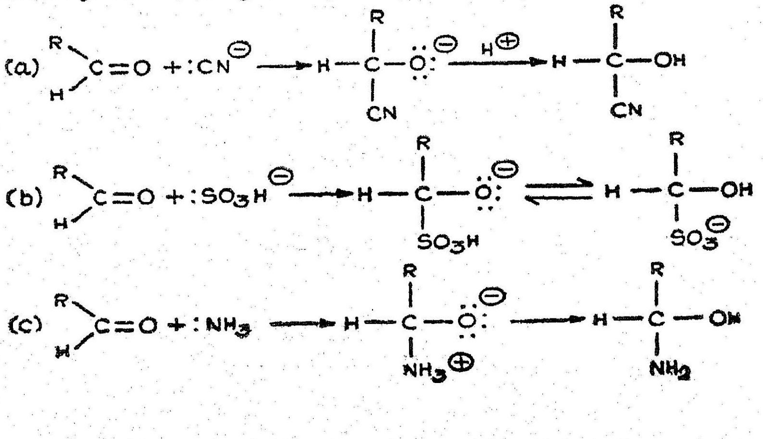
வழிமுறை



முன்பு கூறியதுபோல் கார்போனைல் தொகுதியில் கார்பனைச் சுற்றி எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவு. ஆக்சிஜனை சுற்றி அதிகம். ஆகையால் இக்கார்பன் அணுவை கருகவர் கரணிகளான (எலெக்ட்ரான் இரட்டையையுடைய) கார்பன் அயனி எதிர் மின் அயனி, கரிம உலோக சேர்மங்கள், அமோனியா போன்றவை தாக்கி கூட்டு சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன. அவைகளை மேலே காண்க. இதன் வழிமுறை பின் வருமாறு:

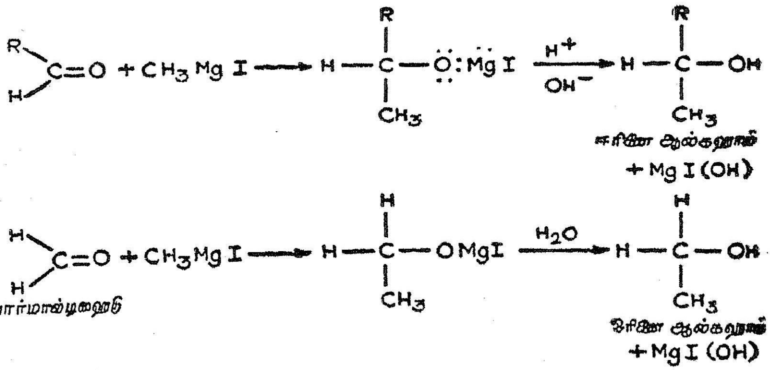


Z என்பது $:CN^{\ominus}$, $:SO_3H$: NH_3 போன்றவைகளைக் குறிக்கும்



இவைகளை எளிய கருகவர் சேர்க்கை வினைகள் (Nucleophilic addition reactions) என்று கூறுவதுண்டு.

(d)



(x) நீர் நீக்கத்துடன் கூடிய கூட்டு வினைகள்

(a) ஆல்டிஹைடு, ஹைட்ராக்சில் அமீனின் (hydroxylamine) நீர்க் கரைசலுடன், வினை புரிந்து ஆல்டாக்சைம் (aldoxime) சேர்மத்தை தருகிறது. நீரும் நீக்கப்படுகிறது. அசெட்டால்டாக்சைம்' நிறமற்ற திடப் பொருள். உருகுநிலை 47°C

$$CH_3\,CHO + NH_2OH \longrightarrow CH_3\,CH = NOH + H_2O$$

அசெட்டால்டாக்சைம்
(acetaldoxime)

(b) ஆல்டிஹைடு, ஹைட்ரசீனின் நீர்த்த அசெட்டிக் அமில கரைசலுடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரசோனைத் (hydrazone) தருகிறது. ஃபினைல் ஹைட்ரசீனுடன் வினைபுரிந்து ஃபினைல் ஹைட்ரசோனைத் தருகிறது.

$$R\,CHO + H_2N\text{-}NH_2 \longrightarrow R\,CH{=}N{\cdot}NH_2 + H_2O$$

ஹைட்ரசீன் (hydrazine) — ஹைட்ரசோன்

$$R\,CHO + (C_6\,H_5\,NH{-}NH_2 \longrightarrow R\,CH{=}N{-}NHC_6H_5 + H_2O$$

ஃபினைல் ஹைட்ரசீன் (phenyl hydrazine) — ஃபினைல் ஹைட்ரசோன் (phenyl hydrazone)

அசெட்டால்டிஹைடு ஃபினைல் ஹைட்ரசோன் ஒரு திண்மம். α-வடிவத்தின் உருகுநிலை 98°C

(c) ஆல்டிஹைடுவுடன் செமி கார்பசைடு (semicarbazide) வினை புரிந்து செமி கார்பசோனை (semicarbazone) தருகுறது.

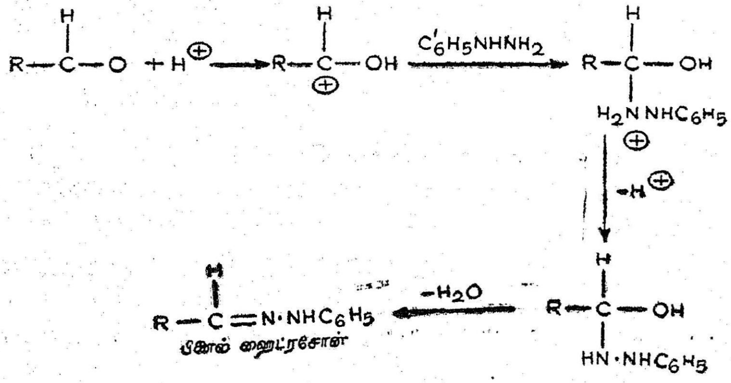
$$R\ CHO + NH_2{\cdot}NHCO\ NH_2 \longrightarrow R\ CH{=}N{\cdot}NH{\cdot}CONH_2$$

செமிகார்பசைடு செமிகார்பாசான்

குறிப்பு : ஆல்டாக்சைம், ∴பினைல் ஹைட்ரசோன் முதலியவை திண்ம சேர்மங்கள் குறிப்பிட்ட உருகுநிலையை உடையவை. இவைகளைக் கொண்டு ஆல்டிஹைடுவை கண்டுபிடிக்கலாம்.

வழிமுறை

இம்மூன்றுவினைகளுக்கும் அமில வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் நடைபெறுகின்றன. ஹைட்ரஜன் அயனி முதலில் ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து விடுகிறது. பிறகு வினை பொருள் கார்போனியம் அயனியுடன் சேர்ந்து ஒரு ஹைட்ரஜன் அயனியை விடுவிக்கிறது. பிறகு நீர் மூலக்கூறு நீக்கப்பட்டு வழிபொருள் (derivative) கிடைக்கிறது.

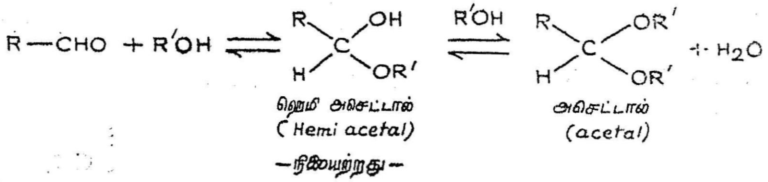


இதே வழிமுறை மற்ற வினைகளுக்கும் பொருந்தும்.

(xi) *அசெட்டால்கள் விளைதல்*

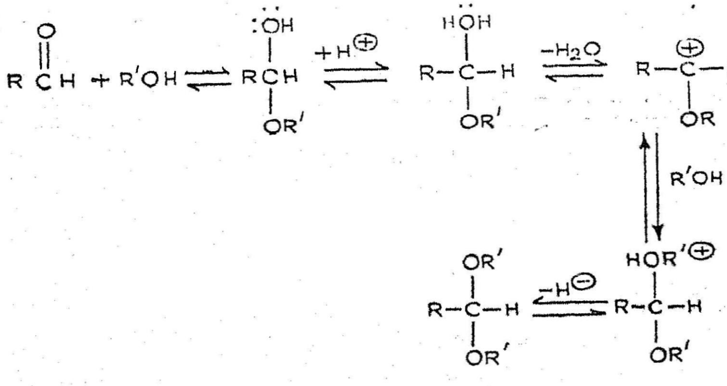
கார்பனைல் தொகுதியுடன் ஆல்கஹால் கூட்டு சேர்ந்து வழிபொருள்களை கொடுக்கின்றன. ஒரு மூலக்கூறு ஆல்டிஹைடுவுடன் இரு மூலக் கூறு ஆல்கஹால் சேர்ந்து கொடுக்கும் வினைபொருள் அசெட்டால் (acetal) ஆகும். இது ஒரு மீள் (reversible) வினையாகும். உலர்ந்த HCl வாயு அல்லது உருக்கிய கால்சியம் குளோரைடு வினைவேக மாற்றியாக பயன்படு

கிறது. ∴பார்மால்டிஹைடுவும், மெத்தனாலும் 100°Cல் சேர்ந்து மெத்திலால் (methylal) $HCH(OCH_3)_2$ என்ற நீர்மத்தை (கொதிநிலை 42°C) கொடுக்கிறது. இதுவும் ஒரு அசெட்டால் தான். ஓரிணை ஆல்கஹாலை, பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு நீர்த்த சல்∴பூரிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது ஆல்டிஹைடுவுடன் அசெட்டாலும் ஒரு உடன் பொருளாக விளைகிறது. அசெட்டால்கள், நீர் சேர்ந்த அமிலங்களால் நீரால் பகுக்கப்பட்டு, துவக்கப் பொருள்களை கொடுக்கின்றன.



வழிமுறை :

முதலில் ஹெமிஅசெட்டாலுடன் ஹைட்ரஜன் அயனி (H⊕) சேருகிறது. H_2O மூலக்கூறு நீக்கப்பட்டு மற்றொரு ஆல்கஹால் மூலக்கூறு கூடுகிறது. H⊕ பிறகு நீக்கப்படுகிறது.⊕



குறிப்பு,

ஆல்டிஹைடுகள் அமிலத்தின் முன்னிலையில் நிலைத்தன்மையுள்ளவை ஆல்டிஹைடுகளை காரத்தின் முன்னிலையில் வினையில் ஈடுபடுத்தும் பொழுது ஆல்டிஹைடு தொகுதியை

காப்பாற்ற அசெட்டால்கள் பயன்படுகின்றன. அசெட்டால்களாக அமிலத்தின் முன்னிலையில் வினைபுரிய முடியாது. ஏனெனில் அவை அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஆல்டிஹைடுவையும், திருப்பிக் கொடுத்து வருகின்றன.

(xii) ஆல்டால் குறுக்கம் (Aldol condensation)

நீர்த்த காரத்தின் முன்னிலையில் α-ஹைட்ரஜன் அணுவையுடைய ஆல்டிஹைடுகள் சுருக்கு வினை பொருளை கொடுக்கின்றன. ஆல்டால், (aldol) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகின்றன. al-என்பது ஆல்டிஹைடுவையும் —ol என்பது ஆல்கஹால் தொகுதியை குறிக்கின்றன. இவ்விரண்டு தொகுதிகளுமே ஆல்டாலில் இருக்கின்றன என்பதைக் காட்டவே அதன் பெயர் 'aldol' என வழங்கப்படுகிறது.

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CHO + CH_3\cdot CH_2\cdot CHO \xrightarrow{\text{காரம்}} CH_3CH_2CH(OH)-CH(CH_3)CHO$$

ஆல்டால்
2-மெத்தில்–3 ஹைட்ராக்சி
பென்ட்டனேல்
2-Methyl-3-hydroxypentanal)

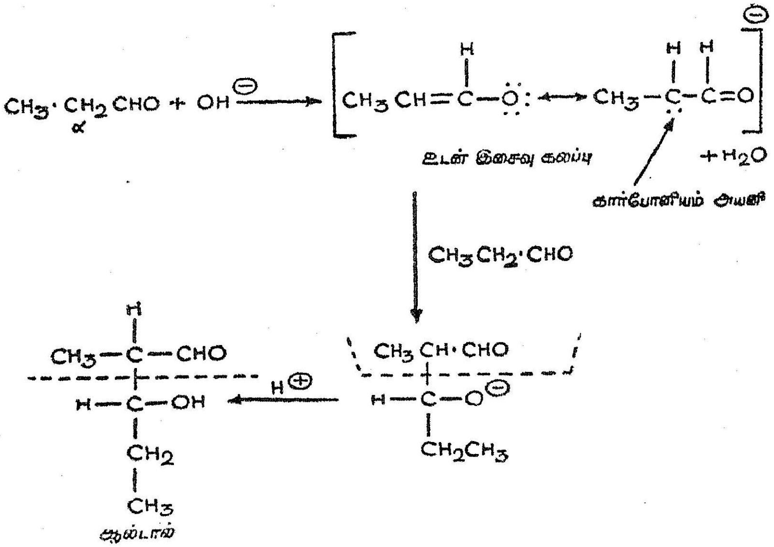
$$2CH_3CHO \rightleftharpoons \underset{86\%}{CH_3CH(OH)\cdot CH_2CHO} \xrightarrow{\text{காய்ச்சு}} CH_3CH=CH\cdot CHO$$

3-ஹைடராக்சி பியூட்டனேல்

CH₃CH=CH·CHO
குரோட்டனால்டிஹைடு
(Crotonaldehyde)

வழிமுறை

காரமானது α-ஹைட்ரஜன் அணுவை நீக்குகிறது. இதனால் *கார்மோனியம் அயனி* (carbanion) தோன்றுகிறது. இது ஒரு உடன் அசைவு கலப்பு (resonance hybrid). இந்த கார்பானியம் அயனி இரண்டாவது ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுவின் கார்போனைல் தொகுதியுடன் கூடுகிறது. வெளியிலிருந்து அதே சமயம் ஒரு ஹைட்ரஜன் அயனியும் சேர்ந்து ஆல்டால் விளைகிறது.



11-6- சிலமுக்கிய கீட்டோன்கள்

முக்கிய கீட்டோன்கள் (a) டைமெத்தில் கீட்டோ $COCH_3$ (b) மெத்தில் எத்தில் கீட்டோனும் ஆகும்.

11-6 (a) அசெட்டோன் (acetone) அல்லது டை மெ கீட்டோன் (dimethyl ketone)

இது மிகச்சிறிய அளவிலே இரத்தத்திலும், சிறு நீ காணப்படுகிறது. நீர்ரோகக் (diabetic) காரர்களின் நீரில் மிக அதிகமாக கிடைக்கிறது. மரத்தைக் காய்ச வடிக்கும் பொழுது அசெட்டோன் மெத்தனலுடன் கிடைக்கிறது.

(i) கால்சியம் அசெட்டேட்டுவை உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் அசெட்டோன் கிடைக்கிறது. இது ஒரு பொது தயாரிப்பு முறையாகும்.

$$(CH_3COO)_2\,Ca \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + Ca\,CO_3$$

50கி உருகி தூளாக்கிய கால்சியம் அசெட்டேட்டுவைப் படத்தில் காட்டியது போன்ற வாலையில் (retort) எடுத்துக் கொண்டு, லீபிக் குளிர்கலத்தையும், ஒரு கொள்கலத்தையும்

அதனுடன் இணைக்க வேண்டும். (11-2). வாலையை கம்பி வலையின் மேல் வைத்து மெதுவாக சூடுபடுத்தினால் அசெட்டோன் வடிகிறது. இதை சுத்தி செய்ய சோடியம் பைசல்∴பைட்டுவின் பூரிதகரைசலுடன் வடி நீரை வினைபுரியச் செய்தால், படிக நிலையிலுள்ள 'ஆசெட்டோன் சோடியம் பைசல்∴பைட்டு' என்ற சேர்மம் பிரிகிறது. இதை வடிகட்டி எடுத்து சோடியம் கார்பனேட்டுவின் பூரித கரைசலுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. வடிநீரில் தூய அசெட்டோனும் நீரும் இருக்கின்றன. நீரை, உருகிய கால்சியம் குளோரைடுவால் (fused calcium chloride) நீக்கி, மறுபடியும் அசெட்டோனை காய்ச்சி வடித்தால் தூய்மையான அசெட்டோன் கிடைக்கும்.

(ii) ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹாலை (isopropyl alcohol), பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு சல்∴பூரிக் அமிலக்கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால், அசெட்டோன் கிடைக்கிறது. பெட்ரோலியம் தொழிற்சாலையில் புரொப்பிலீனை சுலபமாக கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் தொகுக்கப்படுகிறது. இம்முறை U.S.A.ல் அதிகமான பயன் படுத்தப்படுகிறது.

$$\underset{\text{புரொப்பிலீன்}}{CH_3CH = CH_2} \xrightarrow[\text{நீரால்பகுப்பு}]{85\% H_2SO_4} \underset{\text{ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால்}}{CH_3{\cdot}CH{\cdot}OH{\cdot}CH_3}$$

$$\xrightarrow{[O]} \underset{\text{அசெட்டோன்}}{CH_3CO{\cdot}CH_3} + H_2O.$$

(iii) ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹாலின் ஆவியை 300°Cக்கு சூடுபடுத்தப்பட்ட நுண்ணிய காப்பர் தூள்களின் மேல் செலுத்தினாலும், நுரைக்கல்லின் (pumice stone) மேல் தூவப்பட்ட சினக் ஆக்சைடுவை 380°Cக்கு சூடுபடுத்தி, அதன்மேல் செலுத்தினாலும், அசெட்டோனும், ஹைட்ரஜனும் கிடைக்கின்றன.

$$CH_3CHOHCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3 + H_2.$$

(iv) இரும்பு-கால்சியம் வினைவேக மாற்றியை 470°Cக்கு சூடுபடுத்தி அதன்மேல் எத்தில் ஆல்கஹாலையும் நீராவியையும் 1:4 என்ற விகிதத்தில் செலுத்தினால் அசெட்டோன் விளைகிறது விளைச்சல் 80%.

$$2C_2H_5OH + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + 4H_2 + CO_2$$

எத்தில் ஆல்கஹால் அசெட்டோன்

(v) ∴பெர்ரிக் ஆக்சைடு—சின்க் ஆக்சைடு வினைவேக மாற்றிகளின் கலவையை 230°Cக்கு சூடுபடுத்தி, அசெட்டிலீன் நீராவி கலவையுடன் வினைபுரியச்செய்தால் 90% விளைச்சலில் அசெட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$2\ C_2H_2 + 3H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + 2H_2 + CO_2$$

அசெட்டிலீன் அசெட்டோன்

(vi) அசெட்டிக் அமில ஆவியை, அலுமினா (Al_2O_3) அல்லது தோரியா (ThO_2) அல்லது MnO அல்லது MgO வினைவேகமாற்றியின் 400°Cல் வினை புரியச்செய்தால், அசெட்டோன் 95% விளைச்சலில் கிடைக்கிறது.

$$2\ CH_3\ COOH \longrightarrow CH_3\ CO\ CH_3 + H_2O + CO_2$$

(vii) ஜெம் டைஹாலைடுகள் (gem-dihalides) இரு ஹாலஜன் அணுக்களையும் சங்கிலித் தொடரின் ஓரத்திலல்லாது நடுவில் வைத்திருந்தால், அதை நீரால் பகுத்து கீட்டோனைப்பெறலாம் ஓரத்திலிருந்தால் ஆல்டிஹைடுவை H_2Oபெறலாம் (11-4பார்க்க)

$$CH_3CCl_2CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3\ CO\ CH_3 + 2HCl$$

ββ-டை குளோரோப்ரொப்பேன்
(ββ-dichloropropane)

(viii) ஸ்டார்ச்சுவை பாசில்லஸ்அசெட்டோ எத்திலிகம் (bacillus aceto ethylicum) என்ற பொருளால் நொதிக்கவைத்தால் (30-35°C) அசெட்டோனும், எத்தில் ஆல்கஹாலும் 1 : 3 என்ற விகிதத்தில் விளைகின்றன. மற்ற உடன் பொருள்கள் மிகக் குறைவு.

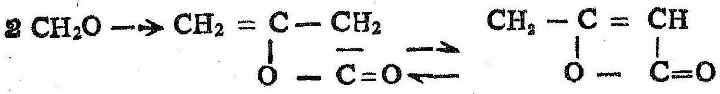
பண்பும் பயனும்

நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 56.5°C. 20°Cல் ஒப்பு அடர்த்தி 0·797. அனேக கரிமசேர்மங்களுக்கு கரைப்பானாக விருக்கிறது. எரியும் ருசியுடையது. ஒத்துக்கொள்ளக்கூடிய வாசனையுடையது. நீர் ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் சுலபமாக கரையும். 700°Cக்கு சூடுபடுத்தப்பட்ட தூய காப்பர் (இரும்பு நீக்கப்பட்ட) மீது அசெட்டோன் ஆவியை செலுத்தினால் கீட்டீன் (ketene) என்ற கிளர்வுற்ற நிறமற்ற வாயு

கிடைக்கிறது. கீட்டீன் வினைந்தவுடனேயே டைகீட்டீன் (diketene) என்ற இருபடியாக மாறிவிடுகிறது. அதன் கொதிநிலை 127°C கீட்டீன் நீருடன் வினைபுரிந்து அசெட்டிக் அமிலத்தை கொடுக்கிறது. ஓரிணை அமீனுடன் அசெட்டைல் வழிபொருளை கொடுக்கிறது. அசெட்டிக் அமிலத்துடன் அசெட்டிக் நீரிலியை (acetic anhydride) கொடுக்கிறது.

$$CH_3\,CO\,CH_3 \longrightarrow CH_2 = CO + CH_4$$

அசெட்டோன் கீட்டீன்



டைகீட்டீன்

அசெட்டோனனது, நைட்ரோ செல்லுலோஸ், செல்லுலோஸ் அசெட்டேட்டு, அசெட்டிலீன். முதலியவைகளின் கரைப்பானுகும், அசெட்டோனிலிருந்து அயோடோஃபார்ம், குளோரோஃபார்ம் முதலியவைகளை, உற்பத்தி செய்கிருர்கள். சல்ஃபோனல் (sulphonal), கார்டைட் (cordite) பிளெக்சி கிளாஸ் (plexiglas) என்ற பிளாஸ்டிக் முதலியவை செய்ய அசெட்டோன் பயன்படுகிறது.

அசெட்டோனின் பண்பறிச்சோதனை.

(i) புதிதாக தயாரித்த சோடியம் நைட்ரோ பிரஸ்ஸைடு (sodium nitroprusside) கரைசலை நீர்த்த அசெட்டோன் நீரக் கரைசலுடன் சேர்த்துக்குலுக்கி பிறகு NaOH கரைசல் சொட்டு சொட்டாக விடப்படுகிறது. ஆரஞ் சுசிகப்பு நிறம் தோன்றி பிறகு மஞ்சளாக மாறுகிறது. CH_3CO—தொகுதியையுடைய சேர்மங்கள் யாவற்றிருக்கும் இச்சோதனை பொருந்தும்.

(2) அயோடினின் பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலில் நிறம் பழுப்பாக மாறும் வரையில் அமோனியா கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. இக்கலவையுடன் அசெட்டோனை சேர்த்து வெப்பப்படுத்தி பிறகு தனியாக வைத்துவிட்டால் சிறிது நேரத்தில் அயோடோபார்ம் தோன்றுகிறது. எத்தில் ஆல்கஹால் இச்சோதனையை கொடுக்காது. அமோனியாவுக்கு பதில் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவைசேர்த்தால் எத்தில் ஆல்கஹாலும் அயோடோபார்மை கொடுக்கும். CH_3CO— தொகுதியையுடைய சேர்மங்கள்யாவும் இவ்வினையை கொடுக்கின்றன.

(iii) அசெட்டோன் செமிகார்பசோனின் உருகுநிலை 187°C.

(iv) ஷி∴ப்கரணியில் நிறத்தை மெதுவாக திருப்பிப்பெறச் செய்யும். நன்றாக உலர்ந்த அசெட்டோனும் சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை கொடுப்பதால் அசெட்டோன் கீழ்க் கண்ட இரு அமைப்பிலும் இருக்கலாம் என கருதப்படுகிறது.

$$CH_3\ CO\ CH_3 \rightleftharpoons CH_2 = C\ (OH)-CH_3.$$

11-6. (b) *மெத்தில் எத்தில் கீட்டோன்* (methyl ethyl ketone).

(i) $C_2H_5COCH_3$ என்பது இதன் வாய்ப்பாடு. கால்சியம் அசெட்டேட்டுவையும் கால்சியம் புரொப்பியானேட்டுவையும் சேர்த்து உலர்ந்தமுறையில் காய்ச்சி வடித்தால் மெத்தில் எத்தில் கீட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$(CH_3\ COO)_2\ Ca + (C_2H_5COO)_2\ Ca \longrightarrow 2\ CH_3COC_2H_5$$

கால்சியம் அசெட்டேட்டு — கால்சியம் புரொப்பியானேட்டு — மெத்தில் எத்தில் கீட்டோன் $+ 2CaCO_3$

(ii) n-பியூட்டிலீனிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முறையில் தொகுக்கப்படுகிறது.

$$\underset{\text{n-பியூட்டிலீன்}}{C_2H_5CH=CH_2} \xrightarrow{H_2O} C_2H_5\ CH\ (OH)CH_3 \xrightarrow{-2H} \underset{\text{மெத்தில் எத்தில் கீட்டோன்}}{C_2H_5CO\ CH_3}$$

பயன்

இது ஒரு முக்கிய நீர்மம் நகப்பாலிஷில் பயன்படுகிறது மசகு எண்ணெயிலிருந்து மெழுகைநீக்க பயன்படுகிறது. வியாபாரப் பெயர் M.E.K. ஆகும்.

11—7— கீட்டோனின் பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள்

(i) ஈரிணை ஆல்கஹால் அமிலடைகுரோமேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கீட்டோன் கிடைக்கும். அல்லது, அதே ஆல்க்கஹாலை அலுமினா அல்லது தோரியாமேல் 300°C க்கு செலுத்தவேண்டும்.

$$RCHOHR' \xrightarrow{-H_2} R\,COR'$$

(ii) மூலக்கூறுவுக்கு நடுவில் ஹாலஜன் அணுக்களையுடைய ஜெம்-டைஹாலைடுகளை நீராற்பகுத்தால் கீட்டோன் கிடைக்கும்

$$RCCl_2R' + H_2O \longrightarrow RCOR' + 2HCl$$

(iii) கால்சியம், பேரியம், லெட் கார்பாக்சி உப்புகளை உலர்ந்தமுறையில்காய்ச்சி வடித்தால் கீட்டோன் கிடைக்கிறது. இரு வேறு உப்புக்களை காய்ச்சி வடித்தால் மூன்று கீட்டோன்கள் விளையும். ஒரு உப்பு ஃபார்மேட்டாக விருந்தால் ஆல்டிஹைடுதான் கிடைக்கும்.

$$(RCOO)_2\,Ca \longrightarrow R\,COR + CaCO_3$$

(iv) அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய கொழுப்பு அமிலங்களை P_2O_5 உடன் 200°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் கீட்டோன் கிடைக்கும்.

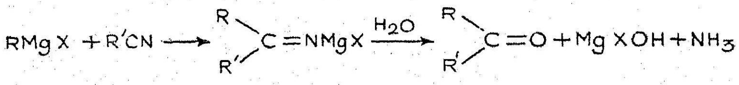
$$2\,RCOOH \longrightarrow RCO\,R + CO_2 + H_2O$$

ஃபார்மிக் அமிலத்தைத்தவிர மற்ற கொழுப்பு அமிலங்களின் ஆவியை மாங்கனஸ் ஆக்சைடுவின்மேல் 300°Cக்கு செலுத்தினால் இதே வினை உண்டாகிறது.

(v) அசெட்டிலீனைத் தவிர மற்ற அல்கைன் (alkyne) படிகளை சூடான நீர்த்த H_2SO_4ம் $HgSO_4$ கலந்த கலவையின் வழியே செலுத்தினால் கீட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$RC \equiv CH + H_2O \longrightarrow RCOCH_3$$

(vi) கிரிக்கனார்வினைபொருள் நைட்ரைலுடன் வினைபுரிந்து கீட்டி அமின் (ketimine) உப்புவை கொடுக்கிறது. இதை நீராற்பகுத்தால் கீட்டோன் கிடைக்கும்.



(vii) ஒப்பன் ஔர் (Oppenauer) ஆல்கஹால் ஆக்சிஜனேற்றம்.

இம்முறையில் ஆல்கஹாலின் ஆக்சிஜனேற்றம் மற்றொரு கீட்டோன் முன்னிலையில் நடைபெறுகிறது. கீட்டோன் இம்

முறையில் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்திற்கு உட்பட்டு ஆல்கஹாலாக மாறுகிறது. பயன்படுத்தும் கீட்டோன் பெரும்பாலும் அசெட்டோனாகும். வினைவேகமாற்றியையும் கீட்டோனுடன் பயன்படுத்துகிறார்கள். பயன்படும் வினைவேக மாற்றிகள் அலுமினியம் ஐசோபுரொப்பாக்சைடும்,(aluminium isopropoxide) அலுமினியம் மூவிணை பியூட்டாக்சைடும் (aluminium tert-butoxide) ஆகும். இம்முறையில் CHOH—தொகுதி—CO-வாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைகிறது. ஆல்டிஹைடுவையும் கீட்டோனையும் இம்முறையால் தயாரிக்கலாம். ஆனால் அனேகமாக கீட்டோனை தயாரிக்கவே இம்முறை பயன்படுகிறது.

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>CHOH + CH_3COCH_3 \underset{\text{மாற்றி}}{\overset{\text{வினைவேக}}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>C=O + CH_3CHOH\cdot CH_3$$

11-8. *கீட்டோனின் பொதுப் பண்புகள் :*

பதினோறு கார்பன் அணுக்களையுடைய கீட்டோன்வரை நீர்மங்கள். நடுநிலையுள்ளவை. ஆவியாக மாறக் கூடியவை. அதிக கார்பன் அணுக்களையுடையவை. திண்மங்கள் ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரிம கரைப்பான்களில் கரையும் தன்மையுடையவை. நீரை விட இலேசானவை. ஏறக்குறைய ஒப்பு அடர்த்தி 0·8 ஆகும். கீட்டோன்கள் ஆல்கஹாலைப் போல் இணக்கத்திற்கு (association) உட்படாதவை. ஆகையால் ஆல்கஹால்களை விட குறைந்த கொதிநிலையை உடையவை. கீட்டோனில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இல்லை. கீட்டோன்களை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால்குறை கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்கள் கிடைக்கின்றன. ஒடுக்கத்துககு உட்படுத்தினால் ஈரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. கீட்டோன்கள் குறுக்க வினையை (condensation) கொடுக்கின்றன.

11-9. *கீட்டோனின் பொதுவினைகள் :*

(i) *ஆக்சிஜன் ஏற்றம் :*

கீட்டோன்கள் எளிதில் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைவதில்லை. ஆகையால் ஆல்டிஹைடுவைப்போல் ஒடுக்கும் கரணியாக (reducing agent) பயன்படுத்தமுடியாது. அசெட்டோனை குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. டை எத்தில் கீட்டோனை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் புரொப்பியானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCH_3 + 4O \longrightarrow CH_3COOH + CO_2 + H_2O$$

$$C_2H_5COC_2H_5 + 8O \longrightarrow C_2H_5COOH + CH_3COOH$$

டைஎத்தில் கீட்டோன் புரொப்பியானிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலம்

(ii) அசெட்டோனை, செலினியம் ஆக்சைடுவால் (SeO_2) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் பயுருவிக் ஆல்டிஹைடு (Pyruvic aldehyde) கிடைக்கிறது.

$$CH_3 \cdot COCH_3 + SeO_2 \longrightarrow CH_3CO \cdot CHO + H_2O + Se$$

அசெட்டோன் ப்யூருவிக் ஆல்டிஹைடு

(iii) ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் :

கீட்டோனை பிறவி நிலை ஹைட்ரஜனால் (nascent hydrogen) ஒடுக்கினால் ஈரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. [சோடியம் ரசக்கலவையை நீருடன் வினைபுரியச் செய்தால் பிறவி நிலை ஹைட்ரஜன் கிடைக்கும்.] அசெட்டோன் ஆவியையும் ஹைட்ரஜனையும் புதிதாக ஒடுக்கப்பட்டுக் கிடைத்த நிக்கலின்மேல் 120°Cல் செலுத்தினால் ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCH_3 + 2H \longrightarrow CH_3\,CH(OH)CH_3$$

அசெட்டோன். ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால்

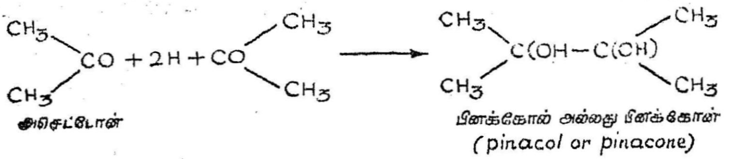
கிளம்மென்சன் வினை (Clemmensen's reaction) :

இவ்வினையில் ஒடுக்கும் கரணி சினக்ரசக்கலவையும் நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையாகும். கார்போனைல் தொகுதி இவ்வொடுக்கத்தில் மெத்திலீன் ($-CH_2-$) தொகுதியாக மாறுகிறது.

$$RCOR^1 + 2H_2 \longrightarrow RCH_2R^1 + H_2O.$$

பினக்கோல் விளைதல் :

மெக்னீசியம் போன்ற உலோகம் நீருடன் கலந்து வெளி வரும் ஹைட்ரஜனால் அசெட்டோனை ஒடுக்கினால் பினக்கோல் என்ற டைஹைட்ரிக் ஆல்கஹால் உடன் விளைவுப் (bye product) பொருளாக கிடைக்கிறது.



பினக்கோல் ஓர் நிறமற்ற நீர்மம். (கொதிநிலை 174°C) 6 மூலக்கூறுகள் நீருடன் சேர்ந்து தகடு போன்ற படிகங்களை கொடுக்கிறது. படிகத்தின் உருகுநிலை 45°C. பினக்கோலை நீர்த்த HCl அல்லது H_2SO_4 உடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் நீர் நீக்கப்பட்டு பினக்கோலோன் (Pinacolone or Pinacoline) என்ற கீட்டோன் மூலக் கூறு இடமாற்றத்தால் (molecular rearrangement) விளைகிறது. இது ஒரு நிறமற்ற நீர்மம் (கொதிநிலை 106°C)

$$(CH_3)_2\,C\,(OH)—C\,(OH)\,(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{நீர்த்த}} CH_3—CO—C(CH_3)_2 + H_2O$$

பினக்கோலோன்.

(iv) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடு கீட்டோனுடன் வினைபுரிந்து டைகுளோரைடுவை கொடுக்கிறது. கீட்டோன் ஹாலஜனுடன் வினைபுரிந்து பதிலீட்டு வினைபொருள்களை கொடுக்கிறது. அசெட்டோனின் முக்கிய பதிலீட்டு

$$CH_3COCH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3\,CCl_2CH_3 + POCl_3$$

அசெட்டோன் — ββ-டைகுளோரோ புரொப்பேன்

வினைபொருள்கள் : குளோரோ அசெட்டோன் CH_3COCH_2Cl, டிரைகுளோரோ அசெட்டோன் CCl_3COCH_3 ; ஹெக்சா குளோரோ அசெட்டான் CCl_3COCCl_3 முதலியன.

(v) *ஹாலோஃபார்ம் வினை :*

அசெட்டோன் குளோரினுடன் காரக் கரைசலில் வினை புரிந்து குளோரோஃபார்மை தருகிறது. புரோமினுடன் காரக் கரைசலில் வினைபுரிந்து புரோமோஃபார்மையும், அயோடினுடன் காரக்கரைசலில் வினைபுரிந்து அயோடோஃபார்மையும் தருகிறது.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 3Cl_2 + 3KOH \longrightarrow CH_3COCCl_3 + 3KCl + 3H_2O$

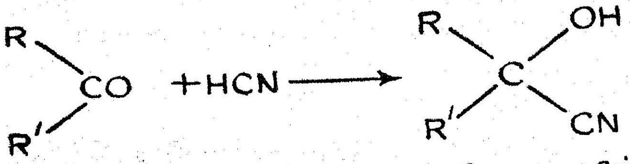
அசெட்டோன் — டிரை குளோரா அசெட்டோன்

$CH_3COCCl_3 + KOH \longrightarrow CH_3COOK + CHCl_3$

குளோரோ ஃபார்ம்

(vi) கூட்டு வினைகள் (Addition reacticns):

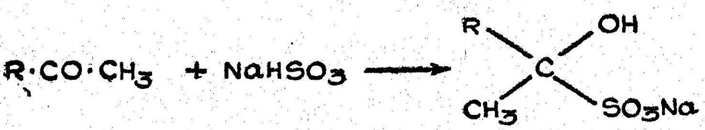
(a) கீட்டோன்கள் ஹைட்ரோ சயானிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து சயன் ஹைட்ரின்களை கொடுக்கின்றன. ஆனால் ஆல்டிஹைடுகளை விட மெதுவாக கொடுக்கிறது. கீட்டோனின்



சயானோ ஹைட்ரின்

மேல்படிகள் (higher homologues) இவ்வினையை கொடுப்பதில்லை.

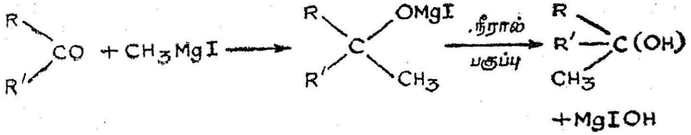
(b) பூரித சோடியம் பை சல்ஃபைட்டுகரைசல் கீட்டோனுடன் சேர்ந்து பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது அசெட்டால்டிஹைடுவை விட மெதுவாக வினைபுரிகிறது. அசெட்டோன் பைசல்ஃபைட்டுவை சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தால் அசெட்டோன் திருப்பிப் பெறப் படுகிறது. கீட்டோனிலுள்ள இரு அல்க்கைல் தொகுதியில் ஒன்று மெத்தில் தொகுதியாயிருந்தால் பைசல்ஃபைட்டுச் சேர்மம் சீக்கிரமாகக் கிடைக்கிறது. பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தைக் கொடுக்காத கீட்டோன்கள் சயனோஹைட்ரினையும் கொடுப்பதில்லை.



சோடியம் பை சல்ஃபைட்டு சேர்மம்

(c) *கிரிக்னார்டு வினை பொருளுடன் வினை :*

அல்க்கைல் மெக்னீசியம் ஹாலைடு, கீட்டோனுடன் வினை புரிந்து கூட்டுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இக் கூட்டுச் சேர்மம் நீரால் பகுக்கப்பட்டு மூவிணை ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.



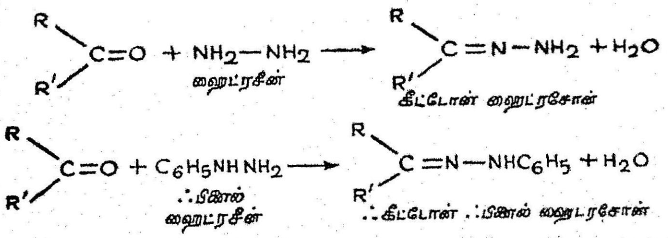
(vii) *நீர் நீக்கத்துடன் கூடிய கூட்டுவினைகள் :*

(a) −65°Cல் அசெட்டோன் அமோனியாவுடன் சேர்ந்து ஆல்டிஹைடுவைப் போல் அசெட்டோன்—அமோனியா $(CH_3)_2\,C(OH)NH_2$ என்ற கூட்டுப் பொருளைத் தருகிறது. அறை வெப்ப நிலையில் அசெட்டோனும் அமோனியாவும் சேர்ந்து நீர் நீக்கப்பட்டு டை அசெட்டோன் அமீனைத் தருகிறது.

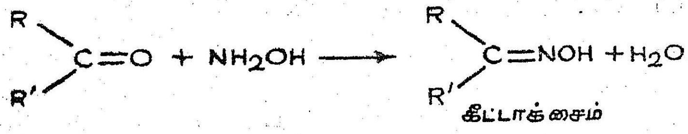
$$2\,CH_3COCH_3 + NH_3 \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3COCH_2 \\ | \\ (CH_3)_2\;C{-}NH_2 \end{array} + H_2O$$

டை அசெட்டோன் அமீன்

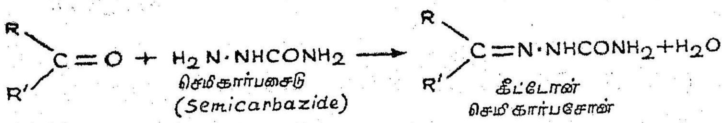
(b) ஹைட்ரசீன் கீட்டோனுடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ர சோனையும் ; ஃபினைல் ஹைட்ரசீன் கீட்டோனுடன் வினை புரிந்து ஃபினைல் ஹைட்ரசோனையும் தருகிறது.



(c) ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரிந்து கீட்டாக்சைம் (Ketoxime) என்ற வழி பொருளைக் கொடுக்கிறது.



(d) செமி கார்பசைடு கீட்டோனுடன் வினைபுரிந்து செமி கார்பசோன் (semicarbazone) என்ற வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது. இது திண்ம நிலையிலுள்ளது. குறிப்பான உருகு நிலையைப் பெற்றது.



(e) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஐசோ நைட்ரோசோ கீட்டோனைத் தருகிறது.

$$CH_3COCH_3 + HNO_2 \longrightarrow CH_3COCH = NOH + H_2O$$

அசெட்டோன் — ஐசோ நைட்ரோசோ அசெட்டோன்

(viii) குறுக்க வினைகள் (Condensation reactions) :

இரண்டு அல்லது அதற்கும் அதிகமான மூலக்கூறுகள் சேர்ந்து புது அணைவு மூலக்கூறுவைப் புது மாதிரியான கார்பன் பிணைப்புகளுடன் கொடுக்கும் வினையைக் குறுக்க வினை என்பர் சேரும் மூலக் கூறுகள் ஒரே மாதிரியாகவுமிருக்கலாம். வேறு மாதிரியாகவுமிருக்கலாம். சில சமயங்களில் இவ்வினைகளில் நீர் நீக்கப்படலாம் அல்லது HCl நீக்கப்படலாம் அல்லது ஆல்கஹால் நீக்கப்படலாம். ஒன்றுமே நீக்கப்படாமலுமிருக்கலாம். பலபடியாதலை ‘குறுக்க வினை’ யென்று அழைப்பதில்லை. ஆனால் ஆல்டால் விளைவதையும், பினக்கோல் தோன்றுவதையும் குறுக்க வினையென்று கூறுவது வழக்கம்.

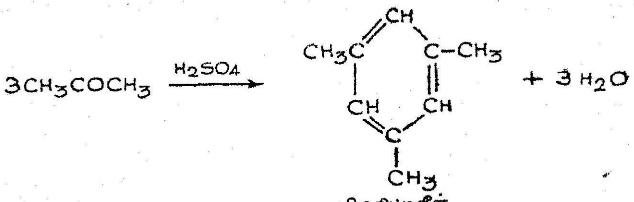
(a) 0°Cல் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசல் அல்லது திண்ம பரைட்டாவின் (baryta, $Ba(OH)_2$) முன்னிலையில். அசெட்டோன், ஆல்டால் குறுக்க வினையைக் கொடுக்கிறது. இரண்டு அசெட்டோன் மூலக் கூறுகள் கொடுக்கும் இந்த குறுக்க வினைபொருளின் பெயர் டை அசெட்டோனல் ஆல்கஹால்

(diacetonyl alcohol) ஆகும். இது ஒரு எண்ணெய் போன்ற நீர்மம். கொதிநிலை 168°C. லேக்கர் (lacquer) கரைப்பான் ஆகும்.

$$CH_3COCH_3 + O{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3COCH_2C(OH)(CH_3)_2$$

டை அசெட்டோனைல் ஆல்கஹால்

(b) அசெட்டோன் அதன் இரு பங்கு எடையுள்ள 80% H_2SO_4 உடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் டிரை மெத்தில் பென்சீன் (trimethyl benzene) சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதன் மற்றொரு பெயர் மெசிட்டிலீன் (mesitylene) ஆகும். இது ஒரு அரோமேட்டிக்சேர்மம். அலிஃபாட்டிக் சேர்மம் தனது வினையால் அரோமேட்டிக் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

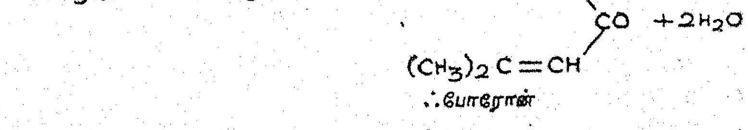


மெசிட்டிலீன்

(c) அசெட்டோனைச் சிறிது நேரம், நீரற்ற HCl வாயுவால் பூரிதக் கரைசலாக்கி, வைத்திருந்தால், மெசிட்டைல் ஆக்சைடு (mesityl oxide), ஃபோரோன் (phorone), என இரு அடைபடாத கீட்டோன்கள் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. ஃபோரோன் என்பது சூடவாசனையுள்ளது. மெசிட்டைல் ஆக்சைடு என்பது (கொதிநிலை 130°C.) ஒரு நீர்மம். ஃபோரோன் என்பது ஒரு திண்மம் (உருகுநிலை 28°C.)

$$(CH_3)_2C{=}O + H_3CCOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 + H_2O$$

மெசிட்டைல் ஆக்சைடு



ஃபோரோன்

11-10. ஆல்டிஹைடுவுக்கும், கீட்டோனுக்குமுள்ள வினைகளில் ஒற்றுமையும், வேற்றுமையும்

ஒற்றுமையுள்ள வினைகள் :

a) ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் ஹைட்ரோசயானிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து சயானோ ஹைட்ரின்களை கொடுக்கின்றன.

(b) சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுவின் பூரித கரைசலில் இரண்டுமே கூட்டுசேர்மமான சோடியம் பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தை கொடுக்கின்றன.

(c) கிரிக்னார்டு வினைபொருளுடன் கூட்டு சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன.

d) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து டைகுளோரைடுவை கொடுக்கின்றன.

(e) ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் இரண்டுமே ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரிந்து முறையே ஆல்டாக்சைமையும் கீட்டாக்சைமையும் தருகின்றன.

(f) ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் இரண்டுமே ஹைட்ரசோனையும், ஃபினைல் ஹைட்ரசீனுடன் வினை புரிந்து ஃபினைல் ஹைட்ரசோனையும், செமிகார்பசைடுவுடன் வினைபுரிந்து செமிகார்பசோனையும் தருகின்றன.

வேற்றுமையுள்ள வினைகள்

(a) ஆல்டிஹைடுவை ஒடுக்கினால் ஓரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. கீட்டோனை ஒடுக்கினால் ஈரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

(b) ஆல்டிஹைடுவை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அதே கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலம் கிடைக்கிறது. கீட்டோனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அதைவிட குறைந்த எண்ணிக்கையில் கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலம் கிடைக்கிறது.

(c) ஆல்டிஹைடு ஷிஃப்காரணியின் நிறத்தை திருப்பிப் பெற உதவிசெய்கிறது. கீட்டோன் அம்மாதிரி நிறத்தை திருப்பிக் கொடுப்பதில்லை.

(d) ஆல்டிஹைடுகள் சுலபமாக பலபடியாகின்றன. கீட்டோன் அம்மாதிரி சுலபமாக பலபடியாவதில்லை.

(e) ஆல்டிஹைடு, அமோனியாவுடன் சேர்ந்து, கூட்டுப் பொருளான ஆல்டிஹைடு அமோனியாவைக் கொடுக்கிறது. கீட்டோன் அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து கீட்டோன் அமீனை தருகிறது.

(f) ஆல்டிஹைடு, ஃபெஹலிங்கரைசலையும், அமோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட்டுகரைசலையும், ஒடுக்குகிறது, கீட்டோனானது இவ்விரு கரைசல்களையும் ஒடுக்குவதில்லை.

(g) ஆல்டிஹைடு. குறுக்கவினைக்குஉட்பட்டு அசொட்டலையும் ஆல்டாலையும் கொடுக்கிறது. கீட்டோன் குறுக்கவினைக்கு உட்பட்டு மெசிட்டிலீன், ஃபோரான் போன்ற பொருளைக் கொடுக்கிறது.

11-11. *அடைபடாத ஆல்டிஹைடும் கீட்டோன்களும்*

முக்கியமானது அடைபடாத ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் (a) அக்ரால்டிஹைடு (acraldehyde) (b) குரோட்டனால்டிஹைடு (crotonaldehyde) (c) மெசிட்டர் ஆக்சைடு (mesityl oxide) (d) ஃபோரோன் (phorone) முதலியன.

11-11. (a) *அக்ரால்டிஹைடு* ($CH_2 : CH \cdot CHO$)

தயாரிப்பு;—

(i) கிளிசாரலை பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுவுடன் காய்ச்சினால் அக்ரோலின் (acrolein) கிடைக்கிறது. அக்ரோலினின் வேறு பெயர் அக்ரால்டிஹைடு.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}$$

கிளிசரால் — அக்ரால்டிஹைடு

(ii) அசெட்டால்டிஹைடுவையும், ஃபார்மால்டிஹைடுவையும், ஆவியாக்கி வினைவேகமாற்றியான சோடியம் சிலிக்கேட்டுவின் ((sodium silicate)) மேல் செலுத்தினால் அக்ரால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3 \cdot CHO + H \cdot CHO \longrightarrow CH_2{=}CH \cdot CHO + H_2O.$$

(iii) புரொப்பிலீனை காப்பர் ஆக்சைடுவின் உதவியால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அக்ரால் டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_2{=}CH \cdot CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH \cdot CHO + H_2O$$

பண்புகள்

அக்ரால்டிஹைடு ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 52°C. நெடியேறும் மணமுடையது. நிலையற்றது வெள்ளைத் திண்மமான பலபடியாகிறது. அது ஒரு $\alpha\beta$-அடைபடாத ஆல்டிஹைடு. கண்ணை பாதிக்கும் பொருளாகும் (lachrymator).

(i) *ஒலிஃபினின் வினை*

(a) ஹாலஜனுடன் கூடுகிறது.

$$CH_2{=}CH.CHO + Br_2 \longrightarrow CHBrCHBrCHO$$

(b) ஹாலஜன் அமிலத்துடன் எதிர் மார்க்கௌணிகாவ் சேர்க்கையை கொடுக்கிறது.

$$CH_2 = CH \cdot CHO + HCl \longrightarrow CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CHO$$

(ii) *ஆல்டிஹைடுவின் வினைகள்*

(a) அமோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலை ஒடுக்கி சில்வர் ஆடியை தோற்றுவிக்கிறது.

(b) ஹைட்ரஜன் சயனைடுவுடன் சயனோஹைட்ரினைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2{=}CH \cdot CHO + HCN \longrightarrow CH_2{=}CH \cdot CH \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

(c) ஃபினைல் ஹைட்ரசீனுடன் ஃபினைல் ஹைட்ரசோனைத் தருகிறது.

(d) அக்ரால்டிஹைடு டிஷென்கோவினையைக் (Tischenko reaction) கொடுத்து அல்லைல் அக்ரிலேட்டுவை விளைவிக்கிறது. ஒடுக்கம் கரணி அலுமினியம் ஆல்கஹாலேட்டு.

$$2CH_2 : CH{\cdot}CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CH_2{:}CH{\cdot}COOCH_2{\cdot}CH{:}CH_2$$

அல்லைல் அக்ரிலேட்டு

(iii) $\alpha\beta$-அடைபடாத ஆல்டிஹைடுவின் வினைகள் :

(a) காரத்தினுல் அக்ரால்டிஹைடுவில் பிளவு ஏற்படுகிறது.

$$CH_2 : CH{\cdot}CHO + H_2O \underset{}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} H{\cdot}CHO + CH_3CHO.$$

(b) அக்ரால்டிஹைடு உலோக-அமிலக்கலவையால் ஒடுக்கப்படுகிறது. முக்கியமான வினைபொருள்கள்·அடைபடாத ஆல்கஹால்; அடைபட்ட ஆல்டிஹைடு, அடைபட்ட ஆல்கஹால் முதலியனவாகும்.

(c) லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு $\alpha\beta$-அடைபடாத ஆல்டிஹைடுவையும் கீட்டோனையும் அடைபடாத ஆல்கஹாலாக மாற்றுகிறது.

$$CH_2{=}CH{\cdot}CHO \xrightarrow{LiAlH_4} CH_2 = CH{\cdot}CH_2OH$$

அக்ரால்டிஹைடு → அல்லைல் ஆலகஹால்

$$CH_3{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CHO \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CH_2OH$$

குரோட்டானல்டிஹைடு → குரோட்டானைல் ஆல்கஹால் (crotonyl alcohol)

(d) ரானே நிக்கலை (Raney nickel) வினைவேகமாற்றியாக பயன்படுத்தினுல் குறைவெப்பநிலையிலும் குறையழுத்தத்திலும் ஹைட்ரஜன் $\alpha\beta$-அடைபடாத ஆல்டிஹைடுவை அடைபட்ட ஆல்லுஹைடுவாகமாற்றுகிறது. அதிவெப்பநிலையிலும் அதி அழுத்தத்திலும் அடைபட்ட ஆல்கஹாலை கொடுக்கிறது.

11—11. (b) குரோட்டனல்டிஹைடு (crotonaldehyde)

தயாரிப்பு

(i) ஆல்டாலை தனியாக காய்ச்சினுலும், சின்க்குளோரைடு போன்ற நீர் நீக்கியுடன் காய்ச்சினுலும் குரோட்டனல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3CH\,(OH)\,CH_2CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CHO$$

பண்புகள் நிறமற்ற நீர்மம் கொதிநிலை 104°C. பண்பில் அக்ராலிடிஹைடுவை ஒத்தது. ஹைட்ரஜன், குளோரோபார்ம், ரனே நிக்கல் முன்னிலையில் பியூட்டிரால்டிஹைடு கொடுக்கிறது

$$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CHO \xrightarrow[CHCl_3]{H_2(\text{ரனே நிக்கல்})} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$$

n-பியூட்டிரால்டிஹைடு

சிஸ்—, டிரான்ஸ்—என்ற இரு வடிவ ஐசோமெரிசத்தில் இருக்கிறது,

$$\begin{array}{ccc} H-C-CH_3 & \qquad & CH_3-C-H \\ \| & & \| \\ H-C-CHO & & H-C-CHO \\ \text{சிஸ்} & & \text{டிரான்ஸ்} \end{array}$$

11—11 (c) மெசிட்டைல் ஆக்சைடு $(CH_3)_2C{:}CHCOCH_3$ (4-methyl pent-3en-2-one)

தயாரிப்பு

(i) டைஅசெட்டோன் ஆல்கஹாலை, குறைஅளவு அயோடினை சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால்

$$(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C = CHCOCH_3$$

மெசிட்டைல் ஆக்சைடு

(ii) $$(CH_3)_2C=CH_2 + CH_3COCl \xrightarrow{ZnCl_2} (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO\ CH_3 \xrightarrow{-HCl} (CH_3)_2C = CH \cdot CO\ CH_3$$

மெசிட்டைல் ஆக்சைடு

மெசிட்டைல் ஆக்சைடு ஒரு நீர்மம், கொதிநிலை 130°C பெப்பர்மின்ட் வாசனையையுடையது. எண்ணெ, கோந்து முதலியவைகளைக் கரைக்கும் தன்மையை உடையது.

11—11. (d) ∴போரோன், $(CH_3)_2C=CH \cdot CO \cdot CH{:}C(CH_3)_2$ (2:6 — dimethylhepta—2:5—dien—4—one)

$$3CH_3CO\ CH_3 \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2C = CH \cdot CO \cdot CH = C(CH_3)_2 + 2H_2O$$

∴போரோன் ஒரு மஞ்சள் நிற படிக திண்மம். உருகுநிலை 28°C. தொகுதிநிலை 198°C

வினைகள்

(i) பிளாட்டினம் அல்லது நிக்கல் வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஒடுக்கினால் ∴போரோன் அடைபட்ட (saturated)

கீங்டோனைக் கொடுக்கிறது. கீட்டோ தொகுதியைவிட ஒலி ஃபின் பிணைப்பு சுலபமாக ஒடுக்கப்படுகிறது. மேலும் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் அடைபட்ட ஈரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

(iii) இரட்டைப்பிணைப்பை மாத்திரம் ஒடுக்கவேண்டுமானால் ரனே நிக்கல் (Raney nickal) வினைவேகமாற்றியை ஹைட்ரஜனேற்றத்திற்கு பயன்படுத்தவேண்டும், எத்திலீன் குளோரைடு கரைசலில் வினை புரிவது நல்லது.

(iii) மெக்னீசியம் ரசக் கலவையும் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்கினால் இரட்டை மூலக்கூறு வினைபொருள் கிடைக்கிறது.

$$2(CH_3)_2C{=}CH{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \xrightarrow{Mg\,|\,Hg} \begin{array}{l}(CH_3)_2C{\cdot}CH_2COCH_3\\ \quad\quad\ |\\ (CH_3)_2C{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_3\end{array}$$

(iv) $\alpha\beta$-அடைபடாத கீட்டோன்கள், அமோனியா, ஓரிணை அமீன் ஈரிணை அமீன் முதலியவைகளுடன் வினைபுரிந்து β-அமினோ சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன.

11-12. டைஆல்டிஹைடுவும், டைகீட்டோனும் :

டைஆல்டிஹைடுவில் முக்கியமானது கிளையாக்சால், டைகீட்டோனில் முக்கியமானது டைஅசெட்டைல். மற்ற டை ஆல்டிஹைடுகளும் டைகீட்டோன்களும் :- மெத்தில் கிளயாக்சால், சக்சின்டையால்டிஹைடு, அசெட்டைல் அசெட்டோன், அசெட்டோனைல் அசெட்டோன் முதலியன.

11-12. (a) கிளையாக்சால் (glyoxal):

இது எத்திலீன் கிளைக்காலின் ஆக்சிஜனேற்றத்தால் விளைந்த பொருளாகும்.

$$\begin{array}{c}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} \xrightarrow[\text{ற்றம்}]{\text{ஆக்சிஜனே}} \begin{array}{c}CHO\\ |\\ CHO\end{array} \xrightarrow[\text{ஜனேற்றம்}]{\text{ஆக்சி}} \begin{array}{c}COOH\\ |\\ COOH\end{array}$$

எத்திலீன் கிளைக்கால் — கிளையாக்சால் — ஆக்சாலிக் அமிலம்

பண்புகள் :

கிளர்வு கொண்டது. நிலையான ஹைட்ரேட்டுவை தருகிறது

(i) டாலன் வினைபொருளை (Tollen's reagent) ஒடுக்குகிறது.

(ii) சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுவின் இரு மூலக்கூறுகளுடன் கூடுகிறது.

(iii)
$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array} + NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COONa \end{array}$$

சோடியம் ஹைட்ராக்சி அசெட்டேட்டு

சோடியம் ஹைட்ராக்சி கரைசலுடன் மேலே இருக்கும் கன்னிசாரோவினையைக் கொடுக்கிறது.

(iv) ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து ஒரு இரட்டை அசெட்டாலை கொடுக்கிறது. அதன் வாய்ப்பாடு $(C_2H_5O)_2CH-CH(OC_2H_5)_2$

11·12 (b) டைஅசெட்டைல் (Diacetyl) $CH_3CO \cdot CO\,CH_3$

இதை டைமெத்தில் கிளையாக்சால் என்றும் கூறலாம். இதன் மற்றொரு பெயர் பியூட்டேன் டையோன். மெத்தில் எத்தில் கீட்டோனை செலினியம் டை ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் டை அசெட்டைல் கிடைக்கிறது. கார்பனைல் தொகுதிக்கு அடுத்திருக்கும் மெத்திலீன் தொகுதியை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து கார்பனைல் தொகுதியாக மாற்ற இம்முறை அதிகமாக பயன்படுத்தப்படுகிறது.

பண்புகள் :

டைஅசெட்டைலின் டைஆக்சைம் சேர்மம் 'டை மெத்தில் கிளையாக்சைம்' என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. இது மெத்தில் எத்தில் கீட்டோனிலிருந்து கீழ்வருமாறு தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$\begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ | \\ CH_3-CO \end{array} + HNO_2 \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3-C{=}NOH \\ | \\ CH_3-CO \end{array} + H_2O$$

மெத்தில் எத்தில் கீட்டோன் → டை அசெட்டைல் மானாக்சைம், உருகுநிலை 76°C

$$\Big\downarrow NH_2OH$$

$$\begin{array}{c} CH_3-C-C-CH_3 \\ \| \quad \| \\ NOH \;\; NOH \end{array}$$

டை மெத்தில் கிளையாக்சைம்
உருகுநிலை 238°C

டைமெத்தில் கிளையாக்சைமின் (dimethyl glyoxime) 1% ஆல்கஹால் கரைசல், நிக்கல் முதலிய உலோக அயனிகளின் பண்பறிபகுப்புக்கும் அளவறிபகுப்புக்கும் பயன் படுகிறது. இது நீரில் சொற்பமாகவே கரையும்.

11-12. (c) *மெத்தில் கிளையாக்சால்* (methyl glyoxal) (CH_3 CO·CHO

இதை பயுருவால்டிஹைடு என்றும் கூறலாம்.

(i) புரொப்பிலீன் கிளைக்காலை காற்றுடன் ஆவியாக மாற்றி 250–300°Cல் காப்பர் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பயருவால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$\begin{matrix} CH_3\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[O_2]{Cu} CH_3{\cdot}CO{\cdot}CHO + 2H_2O$$

புரொப்பிலீன் கிளைக்கால் → பயுருவால்டிஹைடு (pyruvaldehyde)

(ii) புரோமோ அசெட்டோனை, மெத்தனால் கரைசலிலுள்ள பொட்டாசியம் ஹைட்ரக்சைடுவால், எத்தில் ∴ பார்மேட்டுவின் முன்னிலையின் நீரால் பகுத்தால் ஹைட்ராக்சி அசெட்டோன், CH_3COCH_2OH, கிடைக்கிறது. இதை ஆக்சிஜனேற்றம் செய் தால் பயுருவால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCH_2Br \xrightarrow{H_2O} CH_3COCH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3COCHO$$

புரோமோ அசெட்டோன் → ஹைட்ராக்சி அசெட்டோன்

(iii) அசெட்டோனில் கிளர்வுள்ள மெத்திலீன் தொகுதியான $-CH_2{\cdot}CO-$தொகுதியிருக்கிறது. ஆகையால் அசெட்டோன் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஆக்சிமினோ அசெட்டோன் (oximinoacetone) அல்லது ஐசோநைட்ரோசோ அசெட்டோனைத் தருகிறது. இதை அமிலத்தால் நீரால் பகுத்தால் பயுருவால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCH_3 + HNO_2 \longrightarrow CH_3CO{\cdot}CH{=}NOH \xrightarrow{\text{அமிலம்}} CH_3CO{\cdot}CHO$$

ஆக்சிமினோ அசெட்டோன்

மெத்தில் கிளையாக்சால் ஒரு மஞ்சள் நீர்மம். (கொதிநிலை 72°C). அதன் ஆவி வெளிர் பச்சை நிறமுடையது. நீர்ம நிலையில் இருபடியாகவிருக்கிறது. அறை வெப்பநிலையிலேயே பலபடியாகும் தன்மையது.

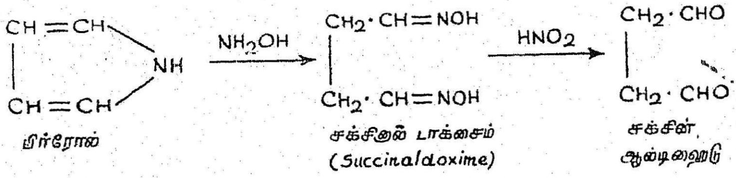
11-12. (d) *சக்சின் டை ஆல்டிஹைடு அல்லது சக்சினால்டிஹைடு*
$CHO{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CHO$

(i) ஹெக்சா 1:5 டையீனை ஓசோன் பகுப்புக்கு (ozonolysis) உட்படுத்தினால் சக்சின் ஆல்டிஹைடு (Succin aldehyde) கிடைக்கிறது.

$$CH_2{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH{:}CH_2 \xrightarrow[\text{பகுப்பு}]{\text{ஓசோன்}} \begin{array}{c} CH_2CHO \\ | \\ CH_2CHO \end{array}$$

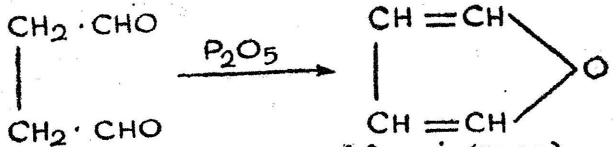
சக்சின் ஆல்டிஹைடு

(ii) பிர்ரோல் (pyrrol), ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன், வினைபுரிந்து சக்சினால்டாக்சைம் கிடைக்கிறது. இதை நைட்ரஸ் அமிலத்தின் நீர்க்கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் சக்சின் டை ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.



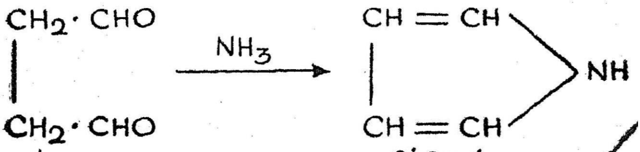
சக்சின் ஆல்டிஹைடு ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். (கொதிநிலை 170°C). சுலபமாக பல்படியாகிறது. அது டாலன் வினைபொருளையும், ஃபெஹ்லிங் கரைசலையும் ஒடுக்குகிறது. இரு ஹைட்ரஜன் சயனைடு மூலக்கூறுவுடன் கூட்டு வினை பொருளை கொடுக்கிறது. அம்மாதிரியே சோடியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைட்டுவுடனும் கூட்டு வினையைக் கொடுக்கிறது.

பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடுவுடன் வினைபிரிந்து ஃபியூரானைத் தருகிறது.



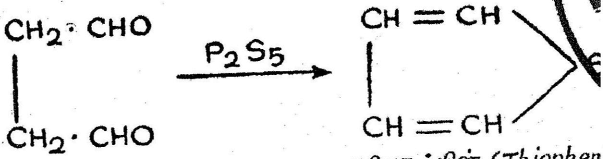
ஃபியூரான் (Furan)

அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து பிர்ரோலைக் கொடுக்கிறது.



பிர்ரோல்

பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா ஃசல்பைடுவுடன் வினைபுரிந்து 'தயோஃபினை கொடுக்கிறது.



தயோஃபின் (Thiophen)

11-12. (e) *அசெட்டைல் அசெட்டோன்* (acetyl acetone)

பென்ட்டேன் - 2 : 4-டையோன் என்றும் கூறலாம். இது ஒரு β-டைகீட்டோன்.

(ii) எத்தில் அசெட்டேட்டுவையும் அசெட்டோனையும் கிளைசன் குறுக்கத்திற்கு (claisen condensation) உட்படுத்தலை அசெட்டோனைல் அசெட்டோன் கிடைக்கிறது. விளைச்சல் 40%.

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

எத்தில் அசெட்டேட்   அசெட்டோன்   அசெட்டைல் அசெட்டோன்

(ii) அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டரின் அசெட்டைல் வழிப்பொருளை கீட்டோன் நீர்ப்பகுப்புக்கு (Ketonic hydrolysis) உட்படுத்தினால் அசெட்டைல் அசெட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[Mg]{CH_3COCl} CH_3\cdot CO\cdot \underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle COCH_3}{\overset{|}{C}H}}COOC_2H_5$$

எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு

↓ கீட்டோன் நீர்ப்பகுப்பு

$$CH_3COCH_2COCH_3$$

அசெட்டைல் அசெட்டோன்

(iii) அசெட்டிக் நீரிலியை அசெட்டோனுடன் குறுக்க வினைக்கு, போரன் டிரைஃபுளூரைடு வினை வேகமாற்றிக்கு முன்னிலையில், உட்படுத்தினால் அசெட்டைல் அசெட்டோன் கிடைக்கும்.

$$(CH_3CO)_2O + CH_3COCH_3 \xrightarrow{BF_3} CH_3COCH_2\cdot COCH_3 + CH_3COOH$$

அசெட்டிக் நீரிலி அசெட்டைல் அசெட்டோன்.

(vi) *ஹாவ்சர்* (Hauser) *முறை* :

கீட்டோனை சோடமைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்து விளைந்த பொருளை அமிலக்குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் β–டைகீட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$RCOCH_3 + NaNH_2 \longrightarrow NH_3 + RCOCH_2Na \xrightarrow{R^1\cdot COCl} R\cdot CO\,CH_2COR^1$$

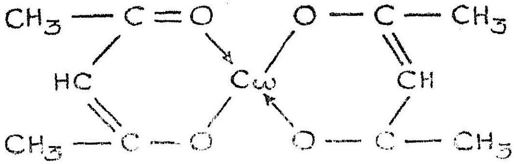
அசெட்டைல் அசெட்டோன் ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 139°C. ∴பெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இது கீட்டோ ஈனால் இயங்கு சமநிலையை (keto-enol tautomerism) காட்டுகிறது. ∴பெர்ரிக் குளோரைடுவுடன் ஈனால்தான் நிறத்தைக் கொடுக்கும்.

$$CH_3CO\,CH_2COCH_3 \rightleftharpoons CH_3\cdot CO\cdot CH = C(OH)CH_3.$$

கீட்டோ வடிவம் ஈனால் வடிவம்

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சூடுபடுத்தினால் அசெட்டோனும் அசெட்டிக் அமிலமும் கிடைக்கிறது. ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தினால் சுலபமாக அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

அசெட்டைல் அசெட்டோன், இரும்பு, அலுமினியம், காப்பர் முதலிய உலோகங்களுடன் கொடுக்கிணைப்பு (chelate) சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



11-12. (f) *அசெட்டோனைல் அசெட்டோன்* (acetonyl acetone)

ஹெக்சன் -2 : 5. டையோன், $CH_3COCH_2 \cdot CH_2COCH_3$, என்றும் கூறலாம். இது ஒரு γ-டைகீட்டோன்.

(i) அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டரின் சோடியம் வழி பொருளை புரோமோ அசெட்டோனுடன் வினைபுரியச் செய்து அவ்வினையின் விளை பொருளை கீட்டோன் நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்படுத்தினால் அசெட்டோனைல் அசெட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + \underset{\text{புரோமோ அசெட்டோன்}}{CH_3COCH_2Br} \longrightarrow CH_3CO \cdot \overset{\displaystyle CH_2COCH_3}{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{CH}}$$

$$\xrightarrow{\text{கீட்டோன் நீர்ப்பகுப்பு}} \underset{\text{அசெட்டோனைல் அசெட்டோன்}}{CH_3 \cdot COCH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}$$

(ii) எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டுவை அயோடினுடன் வினை புரியச் செய்து, கிடைத்த விளைபொருளை நீரால் பகுத்துப் பிறகு காய்ச்சினால் அசெட்டோனைல் அசெட்டோன் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$2\ CH_3COCHNaCOOC_2H_5 \xrightarrow{I_2} \begin{array}{l} CH_3COCH-COOC_2H_5 \\ \quad\quad\ | \\ CH_3 \cdot CO\ CH \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\xrightarrow[\text{(KOH + HCl)}]{\text{நீரால் பகுப்பு}} \begin{array}{l} CH_3COCH-COOH \\ \quad\quad\ | \\ CO_3 \cdot CO\ CH-COOH \end{array}$$

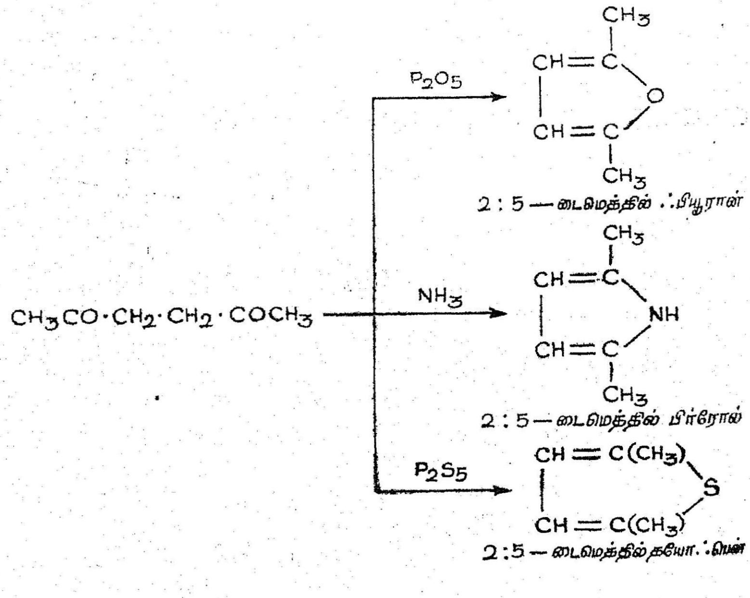
$$\begin{array}{l} CH_3-CO \cdot CH_2 \\ \quad\quad\quad\ | \\ CH_3-CO-CH_2 \end{array} \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்து}}$$

அசெட்டோனைல் அசெட்டோன்

அசெட்டோனைல் அசெட்டோன் ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 193°C கீட்டோ- ஈனல் இயங்கு சம நிலையைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3COCH_2 \cdot CH_2COCH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}\ CH_3$$

இது சுலபமாக ஐந்து உறுப்பு வளையங்களைக் கொடுக்கிறது. பாஸ்பர்ஸ் பென்ட்டாக்சைடுவுடன் ஃபியூரானையும் வழி பொருளையும், அமோனியாவுடன் பிர்ரோல் வழிபொருளையும், பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா சல்ஃபைடுவுடன் தயோஃபின் வழி பொருளையும் கொடுக்கிறது.



வினாக்கள்

1. அசெட்டால்டிஹைடுவை சோதனைச் சாலையில் தயாரிப்பது எப்படி? அதனுடைய முக்கிய பண்புகள் யாவை? அதற்குப் பாரால்டிஹைடுவுக்குமுள்ள வேறுபாடு என்ன?

2. அசெட்டோனை பைரோலிக்னியஸ் அமிலத்திலிருந்து அடைவது எப்படி? அசெட்டோனின் பண்பும் பயனும் என்ன?

3. ஆல்டிஹைடுவுக்கும் கீட்டோனுக்குமுள்ள ஒற்றுமை, வேற்றுமைகளை விளக்கு.

4. 'குறுக்க வினை' 'பலபடியாதல்', 'கூட்டு வினை' முதலியவைகளை எடுத்துக் காட்டுகளுடன் விளக்குக.

5. குறிப்பு எழுதுக :—

(a) மெசிட்டைல் ஆக்சைடு (b) D. D. T. (c) டை மெத்தில் கிளையாக்சைம் (d) அக்ரோலின். (e) பினக்கோலின் (f) ஆல்டால் (g) அசெட்டோனைல் அசெட்டோன்.

6. பார்மலின் என்பது என்ன? அதை தயாரிப்பது எப்படி? அதன் பயன் என்ன?

12. அலிஃபாட்டிக் மானோகார்பாக்சில் அமிலங்கள்

(Aliphatic Monocarboxylic Acids)

$$\overset{\overset{\large O}{\|}}{—C—}OH$$

என்றதொகுதி கார்பாக்சில் தொகுதி என்ற பெயரில் அழைக்கப்படுகிறது. இத்தொகுதி அலிஃபாட்டிக் அல்லது அரோமேட்டிக் கார்பனுடன் இணைந்திருக்கலாம். ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட கார்பாக்சில் தொகுதிகளும் சில சமயங்களில் மூலக்கூறுவில் இருக்கலாம். கார்பாக்சில் தொகுதி அமிலத்தன்மை உடையது. அது தனது ஹைட்ரஜன் அயனியை காரத்திற்கு வழங்கும். கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் அமிலத்தன்மை நீரின் அமிலத்தன்மையை விட அதிகம், கனிம அமிலத்தின் அமிலத்தன்மையை விட குறைவு.

12—1 *பெயரிடுதல்* (Nomenclature):

பெயரிடுதலில் மூன்று முறைகள் உள. அவையாவன: IUPACமுறை, கார்பாக்சிலிக் அமிலமுறை, பொதுமுறை.

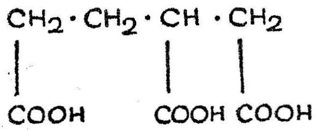
IUPACமுறை: ஹைட்ரோ கார்பன் பெயரில் கடைசியில் இருக்கும் 'ன்' க்கு பதில் 'னுயிக் அமிலம்' என்று பின் சேர்க்கப்படுகிறது. ஆங்கிலத்தில் 'e' க்கு பதில் '—oic acid' என்று பின் சேர்க்கப்படுகிறது. கார்பாக்சில் தொகுதியின் கார்பன் 1 என்று குறிக்கப்படுகிறது. இரு கார்பாகசில் தொகுதிகளிருந்தால் டை ஆயிக் (—dioic) என்ற பின்சேர்க்கை இருக்கிறது. இரட்டைப்பிணைப்பு சேர்மத்திலிருந்தால்—எனுயிக் (enoic) என்று முடியும், முப்பிணைப்பு இருந்தால் — ஐனுயிக் —(ynoic) என்று முடியும்.

$CH_2 = CH \cdot CH_2\ COOH$ (4 3 2 1)
3-பியூட்டெனாயிக் அமிலம்
(3-Butenoic acid)

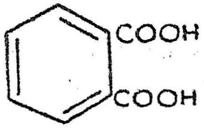
$COOH-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 . COOH$
பென்ட்டேன் டை ஆயிக் அமிலம்
(Pentanedioic acid)

கார்பாக்சிலிக் அமிலமுறை

வளைய சேர்மங்களில் கார்பாக்சிலிக் தொகுதி இணைந்திருக்கும் கார்பன் 1 எனக் கொள்ளப்படுகிறது. இரண்டு மூன்று கார்பாக்சில் தொகுதிகளையுடைய சேர்மங்களிலும் இதே எண் அடிப்படையில் பேர் வழங்கப்படுகிறது.



1,2,4-பியூட்டேன் டிரை கார்பாக்சிலிக் அமிலம்



1, 2, Benzene dicarboxylic acid)
1, 2, பென்சீன்டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம்.

பொதுமுறை (common system) பல காலங்களாக பழக்கத்திலிருக்கும் முறை இதுவாகும். கார்பாக்சில் தொகுதி இணைந்திருக்கும் கார்பன். α–என்ற கிரேக்க எழுத்தால் குறிக்கப்படுகிறது. அதற்கு அடுத்தது β-வாகும். பிறகு $\gamma-\delta-\epsilon-$ முதலிய கார்பன் அணுக்கள் இருக்கின்றன. வினைத்தொகுதிகள் (functional groups) சேர்க்கப்பட்டிருக்கும் இடம் கிரேக்க எழுத்துக்களால் குறிக்கப்படுகிறது.

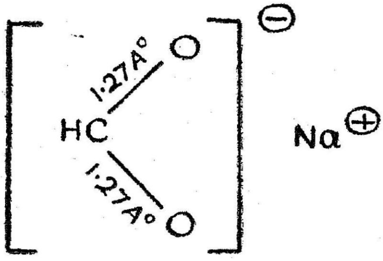
$CH_3-CH(CH_3)\ COOH$
IUPAC:—2-மெத்தில் புரோப்பனாயிக் அமிலம்
பொதுமுறை:-ஐசோபியூட்டிரிக் அமிலம்

$CH_3 \cdot CH_2 CH(Cl)\ COOH$
IUPAC:—2-குளோரோ பியூட்டனாயிக் அமிலம்
பொதுமுறை;-α-குளோரோ பியூட்டிரிக் அமிலம்

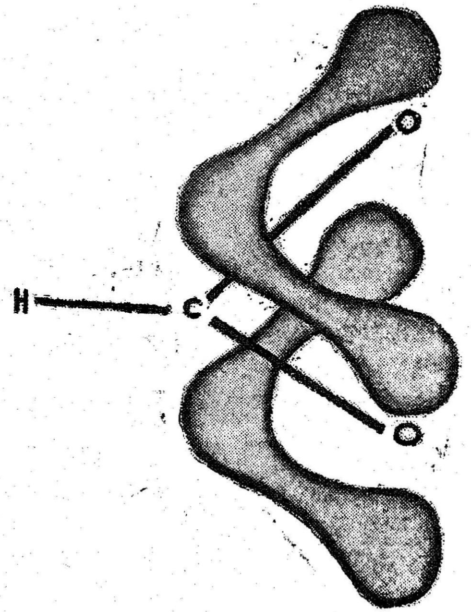
12—2. *கார்பாக்சில் தொகுதியும் அதன் பண்பும்.*

ஆல்கஹாலில் கார்பன்-ஆக்ஸிஜன் பிணைப்பின் நீளம் 1.43A° ஆல்டிஹைடு. கீட்டோன்களில் கார்பன்—ஆக்சிஜன் பிணைப்பின் நீளம் 1.23A°. ∴பார்மிக் அமிலத்தில் C=O பிணைப்பின் நீளம் 1.23A°. C—OH பிணைப்பின் நீளம் 1.36A° சோடியம் ∴பார்மேட்டுவில் கார்பன்—ஆக்சிஜன் இரு

பிணைப்புகளின் நீளமும் ஒரே மாதிரி இருக்கிறது. அதன் மதிப்பு 1·27A°. இரு ஆக்சிஜன் அணுக்களும் கார்பனுடன் π பிணைப்



பில் சமமாக பங்கு கொள்ளுகின்றன எனத் தெரிய வருகிறது ஆகையால் இரு ஆக்சிஜனையும் கார்பனையும் சுற்றி சீர்மை



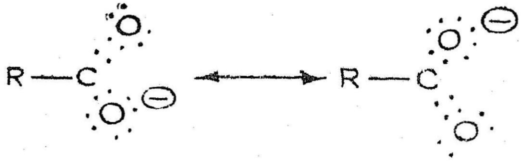
12-1. கார்பாக்சில் தொகுதியில் இரு ஆக்ஸிஜனையும் கார்பனையும் சுற்றி சீர்மையான மூலக்கூறு மண்டலம்

யுள்ள மூலக்கூறு மண்டலம் (molecular arbital) படம் (12-1)ல் காட்டியது போலிருக்கவேண்டும்.

கார்பன் அணு இப்பிணைப்பில் மூன்று SP_2 இனக்கலப்பு (hybrid) ஆர்பிட்டலையும் ஒரு P ஆர்பிட்டலையும் பிணைப்புகளுக்

காக பயன் படுத்துகிறது. அதே சமயத்தில் ஒவ்வொரு ஆக்சிஜன் அணுவும் ஒரு SP^2 ஆர்பிட்டலையும் ஒரு P ஆர்பிட்டலையும் பயன்படுத்துகிறது. கார்பாக்சிலேட்டு அயனி ஒரே தளத்திலிருக்க வேண்டுமென ஊகிக்க வேண்டிருக்கிறது. அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள கோணம் 120° ஆகவிருக்கவேண்டும். இதற்கொப்பு அது 124° என அளக்கப்பட்டிருக்கிறது.

இணைதிறன் பிணைப்புமுறைப்படி (valence bond notation) காரபாக்சிலேட்டு அயனியை கீழே கொடுத்துள்ள இருஅமைப்புகளின் உடன் இசைவு கலப்பு (resonance hybrid) எனலாம்.

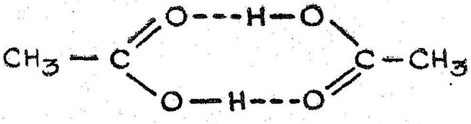


மூலக்கூறு இணக்கம் (Association of molecules)

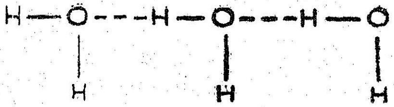
மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள இரு முனை திருப்புத்திறன் (dipolemoment) போன்ற விசையால் மூலக்கூறுகள் அதிக முனைவு (polar) கொண்டிருக்கின்றன. இதுவே அசேட்டோன் புரொப்பியானல்டிஹைடு முதலியவை, மெத்தில் எத்தில் ஈதர்' எத்தில் குளோரைடு முதலியவைகளைவிட, அதிக கொதிநிலை உடையதாக விருப்பதற்குக் காரணம். ஆனல் புரொப்பைல் ஆல்கஹாலும், அசேட்டிக் அமிலமும், அசெட்டோனைவிட குறைந்த இரு முனைதிருப்புத் திறனையுடையதாக விருப்பினும் அதிக கொதிநிலை உடையவைகளாக விருக்கின்றன. இதற்கு முக்கிய காரணம் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு என கருத வேண்டியிருக்கிறது.

சேர்மம்		மூலக்கூறு எடைஎண்	கொதிநிலை
அசெட்டோன்	CH_3COCH_3	58	56
புரொப்பியானல்டிஹைடு	$CH_3 \cdot CH_2CHO$	58	49
மெத்தில் எத்தில் ஈதர்	$CH_3\ O\ C_2H_5$	60	7·9
எத்தில் குளோரைடு	$CH_3 \cdot CH_2Cl$	64	18·1
புரொப்பைல் ஆல்கஹால்	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	60	97·2
அசெட்டிக் அமிலம்	CH_3COOH	60	118·

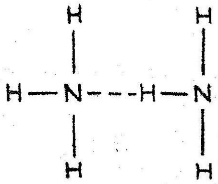
ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன், ∴புளோரின் முதலிய அணுக்களுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜனைக் கொண்ட சேர்மங்கள் அதிக கொதிநிலையை உடையவைகள். இது கரிம சேர்மங்களிடையேயும், கனிம சேர்மங்களிடையேயும் காணப்படுகிறது. மேலே கூறப்பட்ட வலிமையுள்ள எதிர்மின் அணுக்களுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் அல்லது ∴புளோரினுடன் வலிமையற்றபிணைப்பைக் கொடுக்கிறது. இதை ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு என்று கூறுவது வழக்கம். சமவலுப்பிணைப்பின் (covalent bond) ஆற்றல் 50—100 கிலோ காலரி 1 மோல் ஆகும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் (hydrogen bond) ஆற்றல் 1·5—6·5 கிலோகாலரி 1 மோல் ஆகும். NH_3, H_2O, HF, ஆல்கஹால், கார்பாக்சில் அமிலம் முதலியவைகளில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு, உண்டு. இப்பிணைப்பினை உடைக்க ஆற்றல் தேவைப்படுவதால் கொதிநிலை அதிகமாக விருக்கிறது. கீட்டோன், ஈதர், ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுகளில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இல்லை. ஆகையால் அவை குறைந்த கொதிநிலையை உடையவைகளாக



அசெட்டிக் அமிலம்



நீர்



அமோனியா

விருக்கின்றன. புள்ளிக்கோடுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை காட்டுகின்றன.

பொதுவாக பார்க்கும்பொழுது அமிலமென்பது புரொட்டானை வழங்கும் தன்மையுள்ளது. காரம் என்பது புரொட்டானை ஏற்கும் தன்மையை உடையது. எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகளான ஹாலஜன் போன்றவை மூலக்கூறுவிலிருந்தால் ஆக்சிஜனிடமிருந்து எலெக்ட்ரான் கவரப்படுகிறது. இதனால் ஹைட்ரஜனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்குமுள்ள பிணைப்பு பலஹீனமாகி ஹைட்ரஜன் அயனி தோன்ற ஏதுவாகிறது. ஆகையால்தான் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் அதிக அமிலத்தையுள்ளதாக

வுள்ளது. மெத்தில் தொகுதி ஒரு கருகவர் தொகுதியாகும். எலெக்ட்ரானை எதிர்த்துத் தள்ளும் (repel) தொகுதி. ஆகையால் ஆக்சிஜனைச் சுற்றி அதிக எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி தோன்றி ஹைட்ரஜன்–ஆக்சிஜன் பிணைப்பு வலுவடைகிறது. ஆகையால்தான் டிரைமெத்தில் அசெட்டிக் அமிலம் குறைந்த அமிலத்தன்மையை உடையதாகவிருக்கிறது.

அசெட்டிக் அமிலம்	CH_3COOH	அயனியாதல்மாறிலி $k = 1{\cdot}86 \times 10^{-5}$
மானோ குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்	$CH_2ClCOOH$	,, $k = 150 \times 10^{-5}$
டிரை மெத்தில் அசெட்டிக் அமிலம்	$(CH_3)_3C{\cdot}COOH$	,, $k = 0{\cdot}92 \times 10^{-5}$

12-3. *சில முக்கிய கார்பாக்சில் அமிலங்கள் :*

முக்கிய அமிலங்களாவன (a) ஃபார்மிக் அமிலம் (b) அசெட்டிக் அமிலம் (c) புரொப்பியானிக் அமிலம் (d) பியூட்டிக் அமிலம்.

12-3. (a) *பார்மிக் அமிலம்* (Formic acid)

IUPAC முறைப்படி இதன் பெயர் மெத்தனாயிக் அமிலம். இது அமில வரிசையில் முதல்படியாகும். சிகப்பு எரும்புகளிடமும், தேனீ, குளவி முதலியவைகளின் கொட்டுதலிலும் ஃபார்மிக் அமிலம் இருக்கிறது. சிறு நீரிலும் சிறிதளவு இருக்கிறது. இவ்வமிலம் 1670ஆம் ஆண்டிலிருந்து தெரிய வந்திருக்கிறது. சில கொட்டும் (sting)செடிகளிலும் இருக்கிறது.

தயாரிப்பு :

(i) மெத்தனால் அல்லது ஃபார்மால்டிஹைடுவை காற்றினால் பிளாட்டினம் கருப்பின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து ஃபார்மிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$\underset{\text{மெத்தனால்}}{CH_3OH} + O \longrightarrow \underset{\text{ஃபார்மால்டிஹைடு}}{H{\cdot}CHO} + H_2O \quad HCHO \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ஃபார்மிக் அமிலம்}}{HCOOH}$$

(ii) கார்பன் மானாக்சைடுவை 6-10 வாயு மண்டல அழுத்தத்தில் 210°Cலுள்ள சோடாலைம் அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு வழியாக செலுத்தினால் சோடியம் ஃபார்மேட்டு

கிடைக்கிறது. இத்துடன் குளிர்விக்கப் பட்ட நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தை வினைபுரியச் செய்து ஃபார்மிக் அமிலத்தை பெறலாம்.

$$CO + NaOH \longrightarrow H{\cdot}COONa$$

சோடியம் ஃபார்மேட்டு

$$H\,COONa + \text{நீர்த்த } H_2SO_4 \longrightarrow HCOOH + NaHSO_4$$

(iii) கார்பன் மானுக்சைடுவையும் நீராவியையும் அதிக அழுத்தத்தில் 200-300°Cல் உலோக ஆக்சைடு அல்லது ஹாலைடுவினை வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H.COOH$$

(iv) ஹைட்ரோ சயானிக் அமிலத்தை அமிலம் அல்லது காரத்தின் உதவியால் நீரால் பகுத்தால் ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

ஹைட்ரோ சயானிக் அமிலத்தின் நீர்க்கரைசலை சிலமணி நேரம் தனியாக வைத்திருந்தாலும் அமோனியா ஃபார்மேட்டு கிடைக்கிறது.

$$HCN + 2H_2O \longrightarrow H\,COOH + NH_3 \longrightarrow HCOONH_4$$

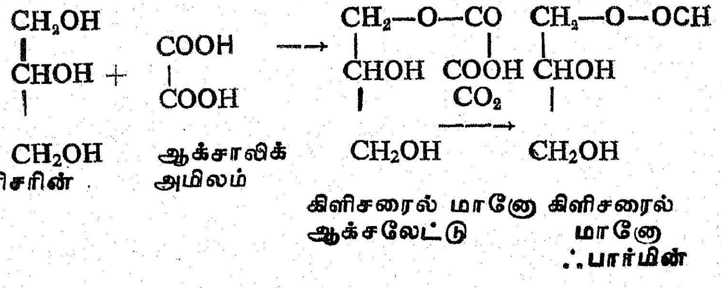
ஃபார்மிக் அமிலம் அமோனியம் ஃபார்மேட்டு

(v) ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும் கிளிசராலையும் சேர்த்து காய்ச்சினல் ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. ஆக்சாலிக் அமிலத்தை மாத்திரம் காய்ச்சினல் அது சிதைந்து சிறிதளவு அமிலத்தையே கொடுக்கிறது.

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow H{\cdot}COOH + CO_2$$

ஆக்சாலிக் அமிலம் ஃபார்மிக் அமிலம்.

கிளிசரினுடன் வினைபுரியும் பொழுது.

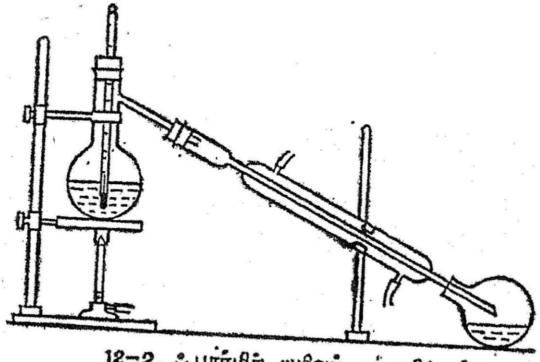


$$\begin{array}{l} CH_2-O-OCH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[\text{அமிலத்தால் நீரால் பகுப்பு)}]{H_2O\text{(ஆக்சாலிக்}} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HCOOH$$

கிளிசரைல் மானோ ∴பார்மேட்டு அல்லது கிளிசரைல் மானோ ∴பார்மின் — கிளிசரின்

சிறிதளவு கிளிசரால், அதிக அளவு ஆக்சாலிக் அமிலத்தை ∴பார்மிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது. இவ்வினையில் கிளிசரால் திருப்பிப் பெறப்படுவதே இதற்கு காரணமாகும். இருப்பினும் சிறிது கிளிசரின் அல்லைல் ஆல்கஹால், $CH_2=CH \cdot CH_2OH$, ஆக மாறுகிறது.

40 க. செ. மீ. கிளிசரினும் 50 கி. ஆக்சாலிக் அமில படிகமும் ஒரு காய்ச்சி வடிக்கும் குடுவையில் வைக்கப்படுகிறது. அதன் வாயை வெப்பமானியைக் கொண்ட தக்கையால் மூடி, படம் (12-2)ல் காட்டியது போல் பக்கக் குழாயில் ஒரு குளிர்



12-2. ஃபார்மிக் அமிலம் தயாரித்தல்

கலத்தையும், கொள்கலத்தையும் இணைத்திட வேண்டும். வெப்பமானியின் குமிழி நீர்மத்தினுள் இருக்க வேண்டும். 100-110°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் கார்பன்டை ஆக்சைடு, நீர், ∴பார்மிக் அமிலமும் மூன்றும் வெளிவருகிறது. வடிதிரவத்தில் ∴பார்மிக் அமிலமும் நீரும் இருக்கின்றன. வடி திரவத்தை எடுத்து அதிக லித்தார்ச் (PbO)உடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் லெட்

ஃபார்மேட்டு விளைகிறது. இதை சூடாக வடிகட்டி வடிநீரை அடர்வித்தால் நிறமற்ற லெட் ஃபார்மேட்டு படிகங்கள் கிடைக்கும்.

உலர்ந்த லெட் ஃபார்மேட்டுவை குழாயில் வைத்து 110°Cக்கு சூடுபடுத்தி ஹைட்ரஜன் ஃசல்ஃபைடுவை அதன் மேல் செலுத்தினால் நீரற்ற ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$(HCOO)_2 Pb + H_2S \longrightarrow 2HCOOH + PbS$$

லெட் ஃபார்மேட்டு ஃபார்மிக் அமிலம்

(vi) அமோனியம் கார்பனேட்டுவின் அடர்ந்த நீர்க்கரை சலை சோடியம் ரசக்கலவையால் ஒடுக்கினால் அமோனியம் ஃபார்மேட்டு கிடைக்கிறது.

$$(NH_4)_2CO_3 + 2H \longrightarrow H_2O + NH_3 + HCOONH_4$$

பண்பும் பயனும் :

நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 100·5°C. அது திண்மமாக உறைகிறது. உருகுநிலை 8·2°C. ஆவி நிலையில் இருபடியாக (dimer) விருக்கிறது. நீரில் சுலபமாக கரையும். ஈதர், ஆல்க ஹால் முதலிய கரிம கரைப்பான்களிலும் சுலபமாக கரையும் தன்மையது. கொழுப்பு அமிலங்களுள் அதிக வீரியமுடையது. தோலில் பட்டால் புண் உண்டாகிறது. அதன் அயனியாதல் மாறிலி k=21·4×10—5 ஆகும். அதாவது சுமார் (12 மடங்கு அசெட்டிக் அமிலத்தை விட வீரியமுள்ளது. லிட்மஸ்தாளை சிகப்பு நிரமாக மாற்றுகிறது. லெட், சில்வர் ஃபார்மேட்டு களைத் தவிர மற்றவை சுலபமாக நீரில் கரையும்.

(i) ஃபார்மிக் அமிலம் சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலை ஒடுக்குகிறது. சில்வர் ஆடி கிடைக் கிறது. பார்மேட்டுகளும் இவ்வினையை கொடுக்கின்றன. மெர்குரிக் குளோரைடு ஒடுக்கப்பட்டு மெர்க்குரஸ் குளோ ரைடுவாக மாறுகிறது, இது ஒரு வெள்ளை வீழ் படிவு.

ஆனால் இவை ஃபெஹ்லிங் கரைசலை ஒடுக்குவதில்லை.

(ii) ஃபார்மிக் அமிலமும், ஃபார்மேட்டுகளும், அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் சிதைவுற்று கார்பன் மானாக்சைடுவை தருகின்றன.

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

(iii) சில்வர் ஃபார்மேட்டை சூடுபடுத்தினால் சில்வர் கிடைக்கிறது.

$$2H\,COOAg \longrightarrow 2\,Ag + HCOOH + CO_2$$

மெர்குரிக் ஃபார்மேட்டை சூடுபடுத்தினால் மெர்குரஸ் ஃபார் மேட்டு கிடைக்கிறது, உடன் ஃபார்மிக் அமிலமும், கார்பன் டை ஆக்சைடுவும் கிடைக்கிறது.

(iv) கார ஃபார்மேட்டுவை சூடுபடுத்தினால் ஆக்சலேட்டும், ஹைட்ரஜனும் கிடைக்கின்றன.

$$2\,H\,COONa \longrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2$$

சோடியம் ஃபார்மேட்டு — சோடியம் ஆக்சலேட்டு

(v) பார்மிக் அமிலத்தை சூடுபடுத்தினால் 160°Cல் கார்பன் டை ஆக்சைடுவும், ஹைட்ரஜனும் கிடைக்கிறது.

$$H\,COOH \longrightarrow CO_2 + H_2$$

(vi) கால்சியம், சின்க் ஃபார்மேட்டுகளை காய்ச்சினால் ஃபார்மால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$(HCOO)_2Ca \longrightarrow HCHO + CaCO_3$$

ஃபார்மால்டிஹைடு

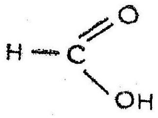
பயன்கள்

ஈஸ்ட்டின் உதவியால் கொதித்தல் ஏற்படும்பொழுது ஃபார்மிக் அமிலம் கொதித்தலை தூண்டுகிறது. ரப்பர் பாலை திரிக்க (coagulate) உதவுகிறது. ஆக்சாலிக் அமிலம் தயாரிக்க உதவுகிறது. நிக்கல் ஃபார்மேட்டு வனஸ்பதி தயாரிப்பில் ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் செய்வதற்கு வினை வேகமாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. தோல் பதனிடுவதற்கும், துணிசாயத்திற்கும், கரணியாக பயன்படுத்தப்படுகிறது.

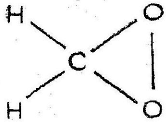
பண் பரிசோதனை

மேலே கூறப்பட்ட பண்புகளில் (i)ம் (ii)ம் பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

அமைப்பு



∴பார்மிக் அமிலத்தின் அமைப்பு என்றிருக்கவேண்டுமென அதன் வினைகளிலிருந்து தெரிய வருகிறது. சோடியத்துடன் வினை புரிந்து ஹைட்ரஜனைக் கொடுப்பதால்—OH தொகுதியிருக்கிறது. ஆல்டிஹைடுவின்



பண்பும் இருப்பதால் மேலே கொடுத்த அமைப்புதான் சரி. மற்றொரு அமைப்பானது சரியானதல்ல.

12-3(b)-*அசெட்டிக் அமிலம்*

அனேக எசென்ஸ் எண்ணைகள் அசெட்டிக் அமிலத்தின் எஸ்டர்கள் ஆகும். பழரசங்களிலும், பிராணிகளின் கழிவிலும் இவ்வமிலம் இருக்கிறது. இதை வினிகர் (vinegar) என்று கூறுவர்.

தயாரிப்பு

(i) எத்தில் ஆல்கஹாலை, பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு சல்பூரிக் அமிலக் கலவையாலாவது, காற்றுல் பிளாட்டினம் கருப்பு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையிலாவது, ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3\,CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

எத்தில் ஆல்கஹால் — அசெட்டால்டிஹைடு — அசெட்டிக் அமிலம்

(ii) மெத்தனல் ஆவியையும், அதிக அளவு கார்பன் மானக் சைடுவையும் 700 ம. அ. வில் 300-400°Cல், டங்ஸ்டன் அல்லது பாஸ்பேட்டு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், சேர்க்கையுறும்படி செய்தால் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

(iii) சோடியம் மெத்தாக்சைடுவை, கார்பன் மானக்சைடு வெளி மண்டலத்தில், 180°Cக்கு சூடுபடுத்தினுல் சோடியம்

அசெட்டேட்டு விளைகிறது. இது H_2SO_4 உடன் வினைபுரிந்து அசெட்டிக் அமிலத்தை கொடுக்கிறது.

$$CH_3ONa + CO \longrightarrow CH_3COONa$$

சோடியம் மெத்தாக்சைடு — சோடியம் அசெட்டேட்டு

(iv) மெத்தில் சயனைடுவை கொதிக்கும் கனிம அமிலத்தாலாவது, காரத்தாலாவது நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்படுத்தினால் முறையே அசெட்டிக் அமிலமாவது அதன் உப்பாவது கிடைக்கிறது.

$$CH_3\,CN \xrightarrow{2H_2O} CH_3\,COO\,NH_4 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOH$$

(v) பெட்ரோலியத்திலிருந்து n-பியூட்டேன் அதிக அளவில் கிடைக்கிறது. இதையும் காற்றையும் அதிக அழுத்தத்தில் கோபால்ட் அசெட்டேட்டும் மாங்கனீஸ் அசெட்டேட்டும் கரைக்கப்பட்ட 165°Cல் உள்ள அசெட்டிக் அமில கரைசலின் வழியாக, செலுத்தினால் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + O_2 \xrightarrow[\text{கோபால்ட் அசெட்டேட்டுகள்}]{\text{மாங்கனீச்}} CH_3COC_2H_5 \xrightarrow{O_2} 2CH_3\,COOH$$

n - பியூட்டேன் — மெத்தில்எத்தில் கீட்டோன்

(vi) கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலம் (glacial acetic acid) அசெட்டிலீனிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இம்முறை அதிகமாக U.S.A-ல் கையாளப்படுகிறது.

அசெட்டிலீனை நீருடன் கூட்டு சேர்ப்பதற்கு, அசெட்டிலீனானது சூடான 10–40% சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் வழியாக மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டின் முன்னிலையில் செலுத்தப்படுகிறது. இச்சேர்க்கையால் அசெட்டால்டிஹைடு விளைகிறது. அசெட்டால்டிஹைடு காற்றின் உதவியால் 70°Cல் மாங்கனீசு அசெட்டேட்டு முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்படுகிறது. விளைந்த பர்அசெட்டிக் அமிலம் (peracetic acid) அசெட்டால்டிஹைடுவுடன் வினைபுரிந்து அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$C_2H_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3\,CHO \xrightarrow{O_2} CH_3COOOH \xrightarrow{CH_3CHO} 2\ CH_3COOH$$

அசெட்டிலீன் அசெட்டால் டிஹைடு பர்அசெட்டிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலம்

(vii) பைரோலிக்னியஸ் அமிலத் (pyroligneous acid) தில் 8-10% அசெட்டிக் அமிலம் இருக்கிறது. அதன் ஆவியை சூடான சுண்ணும்பு நீரின் வழியாக செலுத்தினுல் கால்சியம் அசெட்டேட்டு கிடைக்கிறது. இதை வேண்டிய அளவு சல்∴ பூரிக் அமிலத்துடன் கலந்து காய்ச்சி வடித்தால் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதன் அடர்வு 40-60%தான். இதை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவால் நடுநிலையாக்கினுல் சோடியம் அசெட்டேட்டு $CH_3COONa+3H_2O$ கிடைக்கிறது. இதை உருக்கி நீரற்றதாக்கி அடர்ந்த H_2SO_4 உடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்து கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கப்பெறுகிறது.

$$(CH_3COO)_2Ca+H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4+2\ CH_3COOH$$

(viii) *வினிகர்* (Vinegar) *தயாரித்தல்*

இதில் 4-8% அசெட்டிக் அமிலம் தான் இருக்கிறது. அடர்வு குறைந்த ஆல்கஹாலை அசெட்டோ பாக்டர் அசெட்டி, (Acetobacter aceti), அல்லது A பாஸ்டரீனம் (A. Pasteuranum) என்ற பாக்டீரியாவின் உதவியால் கொதிக்க வைத்து வினிகர் கிடைக்கப்பெறுகிறது. இது ஒரு ஆக்சிஜன் ஏற்றம் வினையாகும் 15%க்குமேல் ஆல்கஹால் இருந்தால் ஒயனை இம்முறையில் வினிகர் ஆக மாற்ற முடியாது: ஏனெனில் பாக்டீரியா இறந்து விடும். குறைந்த ஆல்கஹால் அளவையுடை ஒயினே (wine) இம்முறையில் பயன்படுகிறது.

மரத்தூள், அல்லது துணி அல்லது மரக்கரியை வினிகரில் முதலில் நனைக்கவேண்டும். பிறகு இதன் வழியாக குறைந்த ஆல்கஹாலையுடைய ஒயினை சொட்ட விட வேண்டும். கீழிருந்து காற்று, துவாரங்கள் வழியாக, மேலே செல்லும். இதனுல் ஆல்கஹால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடையும். பழைய வினிகரி லுள்ள பாக்டீரியா ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு உதவுகிறது. இவ்வினை வெப்பம் உமிழ் வினையாகும். வெப்பநிலையை 35°Cல் வைத்திருக்க வேண்டும். இதற்கு தகுந்தாற்போல் காற்றின் அளவையும் சொட்டும் ஒயினின் வேகத்தையும் கட்டுப்படுத்த வேண்டும். வினிகரில் அசெட்டிக் அமிலம், ஆல்கஹால் டார்ட் டாரிக் அமிலம், சக்சினிக் அமிலம் இவைகளின் எத்தில் எஸ்டர்

முதலியவை இருக்கின்றன. மால்ட்வினிகர் (malt vinegar) என்பது நொதித்த வோர்ட் (wort) டிலிருந்து தயாரிக்கப் படுகிறது.

வியாபார அளவில் அசெட்டிக் அமிலத்தை தயாரிக்க வினிகர் தகுந்த மூலப் பொருள் அல்ல. ஏனெனில் அதில் அசெட்டிக் அமிலத்தின் அளவு மிகக் குறைவு. மாசுகள் அதிகம்.

பண்புகள்

நிறமற்ற நீர்மம். நெடியுடையது மணம் உடையது. கொதிநிலை 118°C, 15°Cல் அதன் ஒப்பு அடர்த்தி 1.055 கிளேசியல் என்று பெயர் வந்ததின் காரணம் அது பனிக்கட்டியோ படிகமாக உரைந்து 16.7°Cல் உருகுவதேயாகும். நீர் ஆல்கஹால் ஈதர் முதலியவைகளில் கரையும். தோலில் பட்டால் புண் உண்டாகிறது. பாஸ்பரஸ், அயோடின்: சல்ஃபர் முதலியவைகளை கரைக்கிறது. அசெட்டேட்டுகள் படிகத்தன்மையை உடையவை. கார அசெட்டேட்டு உப்புக்கள் (basic acetate) நீரில் கரையாதவை. $(CH_3COO)_2Pb. 3H_2O$. என்பதை லெட்சர்க்கரை (sugar of lead) என்று அழைக்கிறார்கள். இது விஷத்தன்மையது. மருந்தாகவும் சாயத் தொழிலிலும் பயன் படுத்தப்படுகிறது.

ஃபார்மிக் அமிலத்தைப் போலல்லாது இது காய்ச்சினாலும் அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினாலும் சிதைவதில்லை. நச்சுக்கொல்லும் பண்பும் கிடையாது, அயனியாதல் மாறிலி $1{\cdot}86\times15^{-5}$, ஆக்சிஜனேற்றம் வினைபொருள்களுடன் வினைத்தன்மை பெற்றிருப்பதால், ஆக்சிஜனேற்றம் வினைகளில் கரைப்பானாக உதவுகிறது, அசெட்டிக் அமிலத்தின் சில வினைகள்:—

(i) லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவை $LiAlH_4$ பயன் படுத்தி அசெட்டிக் அமிலத்தை ஈதர் கலரசலில் ஒடுக்கலாம் எத்தில் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COOH \xrightarrow[LiAlH_4]{[H]} CH_3CH_2OH$$

(ii) குளோரினை, கொதிக்கும் அசெட்டிக் அமிலத்தின் வழியாக செலுத்தினால் மானோ—டை— டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. புரோமினும் இம்மாதிரி வினையையே

கொடுக்கிறது. சூரியஒளி, பாஸ்பரஸ், சல்பர், அயோடின் முதலியவை ஹாலஜனேற்றம் கரணிகளாக பயன் படுகின்றன.

$$CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2} CH_2ClCOOH \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2COOH$$

மானோகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் டைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்

$$\xrightarrow{Cl_2} CCl_3COOH$$

டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்

(iii) அசெட்டிக் அமிலத்தை பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால்—OH தொகுதி—Cl தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்பட்டு அசெட்டைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

அசெட்டிக் அமிலம் அசெட்டைல் குளோரைடு

(iv) அசெட்டிக் அமிலம், ஆல்கஹாலுடன், அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில், சேர்க்கையுற்று எஸ்ட்டர் என்ற இனிய மணமுள்ள சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

அசெட்டிக் அமிலம் எத்தில் ஆல்கஹால் எத்தில் அசெட்டேட்டு

(v) 600°Cக்கு சூடுபடுத்திய அலுமினியம் பாஸ்பேட்டு மேல், அசெட்டிக் அமில ஆவியை செலுத்தினால் கீட்டீன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COOH \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = CO$$

கீட்டீன்

பயன்கள்

(1) காரலெட் அசெட்டேட்டு கரைசல் எலும்பு முறிவிலும் நெருப்புப்புண்களுக்கும் மருந்தாக பயன்படுகிறது.

(2) அசெட்டிக் அமிலமானது, அசெட்டோன், ஃபென் அசெட்டின், ஆஸ்பிரின் முதலிய கரிமசேர்மங்களை தயாரிக்க பயன்படுகிறது.

(3) வினிகர் (vinegar), ஆகாரத்துடன் உட் கொள்ளுவதற் கும்' வெள்ளை லெட் (white lead), லெட் சர்க்கரை (sugar of lead) முதலிய சேர்மங்களை செய்யவும் பயன்படுகிறது.

(4) அலுமினியம் அசெட்டேட்டு துணிகளின் மேல் நீர் ஒட்டவிடாமல் செய்வதற்கு பயன்படுகிறது. அலுமினியம் அசெட்டேட்டும் குரோமியம் அசெட்டேட்டும். சாயம் நனைக்க நிறம் ஊன்றியாக (mordant) பயன்படுகிறது. காப்பர் அசெட் டேட்டு-ஆர்சனைட்டு Cu $(CH_3COO)_2$, 3 Cu $(AsO_2)_2$ என்ற இரட்டை உப்பு பூச்சி நாசினியாக பயன்படுகிறது. அதன் வியாபாரப் பாரிஸ் பச்சை (paris green) அல்லது சிவின்ஃபர்ட் டர் (Schweinfurter).

(5) காரக்குணமுள்ள காப்பர் அசெட்டேட்டு ஒரு பச்சை நிறப் பொருளாக வர்டிக்ரிஸ் (verdigris) என்ற பெயரால் பயன் படுத்தப்படுகிறது.

(6) அசெட்டிக் அமிலம் ரப்பர் நீர்மத்தை திரியவைக்க (coagulate) பயன்படுகிறது.

(7) செல்லுலோஸ் அசெட்டேட்டு அசெட்டேட்டுரேயான் என்ற பெயரில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(8) மாங்கனீசு அசெட்டேட்டு வர்ணம்காயவைக்கும் கரணியாக பயன்படுகிறது.

பண்பறி சோதனைகள்:—

(i) அசெட்டிக் அமிலம் மெர்குரிக் குளோரைடுவையோ, அமோ னியா கலந்த சில்வர் நைட்ரைட் கரைசலையோ ஒடுக்குவதில்லை
(ii) நடுநிலையிலுள்ள ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன், நடு நிலையிலுள்ள அசெட்டேட்டு கரைசல் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

(iii) அசெட்டிக் அமிலம் அல்லது அசெட்டேட்டு, எத்தில் ஆல் கஹாலுடன் சேர்த்து, அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலை யில், சூடுபடுத்தினால் எத்தில் அசெட்டேட்டு (ethyl acetate) என்ற எஸ்டர் விளைகிறது, இது நறுமணமுடையது.

அசெட்டிக் அமிலத்தின் அமைப்பு (Constitution)

(i) அதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_2H_4O_2$.

(ii) மூலக்கூறுவின் ஒரு ஹைட்ரஜன்தான் உலோக அணுவால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. மற்ற மூன்று ஹைட்ரஜன்களும் அவ்வாறு பதிலீடு செய்யப்படுவதில்லை.

(iii) அசெட்டிக் அமிலத்தின் மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் குளோரினால் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமிலம் டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலமாகும். இதை PCl_5 உடன் வினைபுரியச் செய்தால்-OH தொகுதிபதிலீடு செய்யப்பட்டு —Cl வழிப் பொருள் கிடைக்கிறது. டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் NaOH உடன் உப்பைத்தருகிறது. ஆகையால்—OH தொகுதியின் ஹைட்ரஜனே இதற்கு காரணமாகும் என்பது வெளிப் படை.

C_2Cl_3O (OH) என்று வாய்பாடு இருக்கலாம்.

(iv) சாதாரண அசெட்டிக் அமிலமும் PCl_5 உடன் வினைபுரிந்து அசெட்யிட் குளோரைடு, C_2H_3OCl, யைத்தான் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து ஒரு—OH தொகுதிமாத்திரமே இருக்கிறது என்பது தெளிவு.

(v) மெத்தில் சயனைடுவை நீரால் பகுத்தால் அசெட்டிக்அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3CN + 2H_2O \longrightarrow CH_3\,COOH + NH_3$$

மெத்தில்சயனைடு — அசெட்டிக் அமிலம்

இதிலிருந்து இரு கார்பன் அணுக்களும் ஒன்றுக்கொன்று இணைந் திருக்கிறதெனத்தெரிகிறது.

(vi) சோடியம் மெத்தைடு (sodium methide), CO_3Na வை கார்பன்டை ஆக்சைடுவுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் CH_3COONa கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து குளோரினால் பதிலீடு செய்யப் பட்ட மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களும், ஒரே கார்பனுடன் இணைந்திருக்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது.

இந்த ஆறு காரணங்களாக அசெட்டிக் அமிலத்தின் வாய் பாடு $CH_3 \cdot COOH$ என்றிருக்கவேண்டும்.

பர்அசெட்டிக் அமிலம் (Peracetic acid)

அசெட்டிக் அமிலத்தையும், 90% ஹைட்ரஜன்பர்ஆக்சைடுவையும், 1% சல்பூரிக் அமிலத்தையும், அறை வெப்பநிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் பர்அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

அசெட்டால்டிஹைடு (CH_3CHO) வை O°Cல் காற்றின் உதவியால் தானே ஆக்சிஜன் ஏற்றம் (autoxidation) செய்தால் பர் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது,

$$CH_3COOH + H_2O_2 \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$$

$$CH_3CHO + O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

இது அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் குறைந்தது. (pK = 8.2). கரிமத் தொகுப்பில் பயன்படுகிறது. நச்சுக் கொல்லியாகும். நிறமற்ற நீர்மம் கொதிநிலை (110°C). நீருடன் கரையும் தன்மையது. துணிகளை வெளுக்கும் பண்புடையது.

12-3. (c) *புரொப்பியானிக் அமிலம்* (Propionic acid)

பைரோலிக்னியஸ் அமிலத்தில் (Pyroligneous acid) சிறிதளவு கிடைக்கிறது. இதன் வாய்பாடு $CH_3 \cdot CH_2\ COOH$.

தயாரிப்பு :

(i) n-புரொப்பைல் ஆல்கஹால் டைகுரோமேட்டு சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் புரொப்பியானிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$\underset{\text{n-புரொப்பைல் ஆல்கஹால்}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH} + 2O \longrightarrow \underset{\text{புரொப்பியானிக் அமிலம்}}{CH_3\ CH_2COOH} + H_2O$$

(ii) *ஆக்சோ முறை* (Oxo process)

எத்திலீனையும், கார்பன் மானாக்சைடுவையும், நீருடன் சேர்த்து அழுத்தத்தில் சேர்க்கையுறச் செய்தால் புரொப்பியானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

(iii) எத்தில் சயனைடுவை நீராற் பகுத்தால் புரொப்பியானிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$\underset{\text{எத்தில் சயனைடு}}{C_2H_5CN} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{புரொப்பியானிக் அமிலம்}}{CH_3\ CH_2 \cdot COOH} + NH_3$$

புரொப்பியனிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலத்தைப் போன்றது. இது ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 141°C. நெடியேறும் மண

முடையது. நீர், எத்தனுல், ஈதர் முதலியவைகளுடன் கரையும் தன்மையது. கால்சியம் புரொப்பியானேட்டுவை ரொட்டி செய்யும் மாவுடன் சேர்த்தால் பூஞ்சணம் வராமல் தடுக்கலாம். புரொப்பியானேட்டு உப்புகள் நீரில் கரையும் தன்மையுடையவை. கொழுப்புகளில் புரொப்பியானிக் அமிலத்தை காணமுடியாது.

12·3 (d) *பியூட்டிரிக் அமிலம்* (Butyric acid) :-

இருவித ஐசோமர்கள் உண்டு. இது ஐசோமர் தோன்றும் முதல் கொழுப்பு அமிலமாகும். நார்மல் பியூட்டிரிக் அமிலம் (normal butyric acid) ஐசோ பியூட்டிரிக் அமிலம் (isobutyric acid) என்பவை ஐசோமர்களின் பெயர்கள்.

நார்மல் பியூட்டிரிக் அமிலம் :

இதன் கிளிசரைடு வெண்ணெயில் சுமார் 2லிருந்து 5 சதவிகிதம் வரையில் காணப்படுகிறது. நாளான வெண்ணெயிலிருந்து வரும் நாற்றம் தனி அமிலத்தினுலாகும். இது வியர்வையில் கலந்து உடம்பிலிருந்து வெளிவருகிறது. இது ஒரு புளிப்புள்ள நீர்மம். நீருடன் கரையும். நீர்க் கரைசலில் கால்சியம் குளோரைடு போன்ற உப்பைக் கரைத்தால், எண்ணெ போன்று பியூட்டிரிக் அமிலம் மேலே மிதக்கும். நீராவியால் ஆவியாகும் தன்மையுடையது. தோலிலிருந்து சுண்ணும்பை நீக்க தோல் பதனிடும் பொழுது பயன்படுத்தப்படுகிறது. எத்தில் பியூட்டிரேட்டு என்ற எஸ்டர் அன்னுசிப் பழ வாசனையைக் கொடுக்கும் எசென்ஸாக பயன்படுகிறது. கால்சியம் பியூட்டிரேட்டு சுடு நீரில் குறைவாக கரையும்.

(i) புளித்த பாலிலுள்ள பாக்டீரியாவான பாசில்லஸ் பியூட்டிலிக்ஸ் (Bacillus butylicus) என்பதன் உதவியால் சர்க்கரை அல்லது ஸ்டார்ச்சுவை நொதிக்க வைத்தால் நார்மல் பியூட்டிரிக் அமிலம் கிடைக்கும். அப்பொழுது வெப்பநிலை 35°-40°C வரையிலிருக்க வேண்டும். அமிலத்தன்மை அதிகமானுல் பாக்டீரியா இறந்து நொதித்தல் நின்று விடுமாதலால், அமிலத்தை கால்சியம் கார்பனேட்டுவால் நடுநிலையாக்கிக் கொண்டேயிருக்க வேண்டும். இதனுல் உண்டான கால்சியம் பியூட்டிரேட்டுவை, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் சிதைத்து காய்ச்சி வடித்து நார்மல் பியூட்டிரிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ C_3H_6O_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\ CO_2 + 2\ H_2$$

குளுக்கோஸ்   லாக்டிக் அமிலம் (lactic acid)   n-பியூட்டிரிக் அமிலம்

ஐசோபியூட்டிரிக் அமிலம் (Isobutyric acid) :

ஐசோ பியூட்டிரிக் அமிலம் ஒரு நீர்மமாகும். அதன் கொதிநிலை 154°C நார்மல் ஐசோமரையொத்த பண்பினையுடையது. கால்சியம் ஐசோபியூட்டிரேட்டு சுடு நீரில் அதிகமாக கரையும். குளிர்ந்த நீரில் குறைவாகவே கரையும். இக்கரைசல் பண்பில் கால்சியம் பியூட்டிரேட்டினின்று வேறுபட்டது. ஐசோபியூட்டிரிக் அமிலத்தை சுலபமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யலாம்.

தயாரிப்பு :

ஐசோபியூட்டைல் அல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் ஐசோபியூட்டிரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH + 2O \longrightarrow (CH_3)_2CH\ COOH + H_2O$$

ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹால்   ஐசோபியூட்டிரிக் அமிலம்

12-4. *பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள்*

(i) *ஆக்சிஜனேற்றம் :*

ஓரிணை ஆல்கஹாலை, காற்றினால், பிளாட்டினம் அல்லது குரோமிக் அமிலம் முன்னிலையில், ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அமிலம் கிடைக்கிறது. அது போலவே ஆல்டிஹைடுவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அதே கார்பன் அணுக்களையுடைய மானோ கார்பாக்சிலிக் அமிலமும், கீட்டோனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் குறைந்த எண்ணிக்கையில் கார்பன் அணுக்களையுடைய கார்பாக்சிலிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன.

$$R \cdot CH_2OH \xrightarrow{\text{ஆக்சிஜனேற்றம்}} R \cdot COOH$$

$$R\ CHO \xrightarrow{\text{ஆக்சிஜனேற்றம்}} R \cdot COOH$$

$$R\ COCH_3 \xrightarrow{\text{ஆக்சிஜனேற்றம்}} R \cdot COOH$$

(ii) **நைட்ரைலை நீரால் பகுத்தல் :**

அமிலம் அல்லது காரத்தால் நீரால் பகுக்கலாம்.

$$RCN + 2\,H_2O + HCl \longrightarrow R\,COOH + NH_4Cl$$

$$RCN + H_2O + KOH \longrightarrow R\,COOK + NH_3$$

அலிஃபாடிக் ஹாலைடுவிலுள்ள கார்பன் அணுக்களை விட ஒரு கார்பன் அணு அதிகமாகவுள்ள அமிலத்தைத் தயாரிக்க வேண்டுமானால் ஹாலைடு முதலில் நைட்ரைலாக மாற்றப் படுகிறது. நைட்ரைலை நீரால் பகுத்தால் மேலே கூறப்பட்டபடி அமிலம் கிடைக்கிறது.

(iii) **எஸ்டர்களை நீரால் பகுத்தல்**

எண்ணெய்களையும், கொழுப்புகளையும் அமிலம் அல்லது காரத்தால் நீரால் பகுப்புக்கு உட் படுத்தினால் அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய கொழுப்பு அமிலங்கள் (higher fatty acids) கிடைக்கின்றன. காரத்தின் உதவியால் நீரால் பகுப்பது சோப்பு ஆக்குதல் (saponification) என்ற தனிப் பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. எண்ணெய்களும் கொழுப்புகளும் அனேகமாக கிளிசராலின் எஸ்டர்களாகும். இவைகளை கிளிசரைடு (glyceride) என்ற பெயராலும் அழைக்கலாம்.

$$\begin{array}{l} CH_2OCOR \\ | \\ CHOCOR \\ | \\ CH_2OCOR \end{array} + 3\,NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\,R\,COONa$$

கிளிசரின்   சோப்பு

(iv) **கிரிக்னார்டு தொகுப்புமுறை :**

கார்பன் டை ஆக்சைடு வாயுவை, குறை வெப்ப நிலையில், மெக்னீசியம் அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் ஈதர் கரைசலின் வழியாக, செலுத்தினால் கலவை உப்பு ஒன்று விளைகிறது. இதை கனிம அமிலத்தால் பகுத்தால் கார்பாக்சில் அமிலம் கிடைக்கும். கிரிக்னார்டு அமிலத் தொகுப்பு, நைட்ரைல் அமில தொகுப்பைப் போன்று ஒரு கார்பன் அணு அதிகமான அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$RX \xrightarrow[\text{உலர்ந்த ஈதர்}]{Mg} R{-}Mg{-}X$$

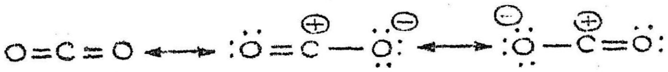
X-ஹாலைடு

$$R\text{-}Mg-X + CO_2 \longrightarrow R\cdot COO\,Mg\,X \xrightarrow[\text{67\% விளைச்சல்}]{HCl} RCOOH + MgXCl$$

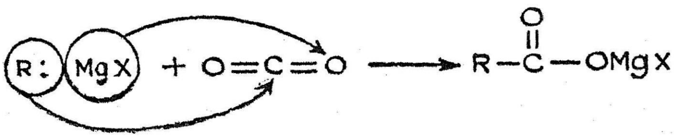
வழிமுறை

கார்பன் டை ஆக்ஸைடு மூலக் கூறுவிலுள்ள 'கார்பன்' எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையையுடையது. கிரிக்னார்டு வினை பொருளிலுள்ள கரிமத் தொகுதி கருகவர் தன்மையை உடையது. கார்பன் டை ஆக்சைடுவிலுள்ள ஆக்சிஜன் கருகவர்தன்மை யுடையதாகையால் —MgX தொகுதியை தன்னிடையே இழுத்துக் கொள்ளுகிறது.

கார்பன் டை ஆக்சைடுவின் அமைப்பு :

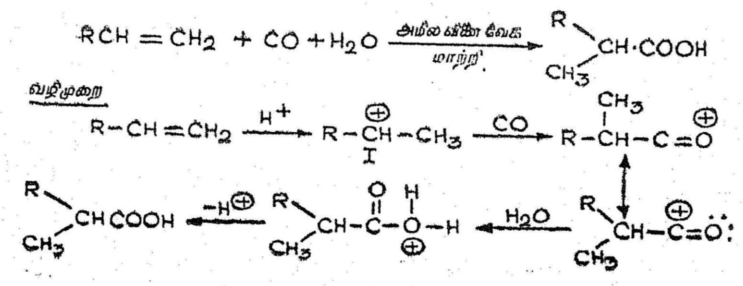


RMgX ன்மின் சுமையை $\overset{\ominus}{R}\ \overset{\oplus\oplus}{Mg}\ \overset{\ominus}{X}$ என்று எழுதலாம்.



(v) ***கோச்வினை*** (Koch reaction)

இவ்வினையில் –25°Cல் அல்க்கீனுடன் கார்பன் மானாக்சைடும், நீரும், சேருகின்றன. இச்சேர்க்கை அமிலத்தால் தூண்டப்படுகிறது.



அல்க்கீன் ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் சேர்ந்து கார்போனியம் அயனி (I)யைக் கொடுக்கிறது. கார்பன் மானாக்சைடு ஒரு லூயிகாரமாகும். இது கார்போனியம் அயனியின் கார்பனுடன் சேருகிறது. சேர்க்கையால் விளைந்த ஆக்சோ கார்போனியம் அயனி நீர்மூலக்கூறுவுடன் சேர்ந்து பிறகு புரோட்டான் நீக்கப்பட்டு கார்பாக்சிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

(vi) ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இரண்டு கார்பாக்சி தொகுதிகள் சேர்ந்திருக்கும் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை சாய்ச்சினால் மானோ கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தையும் கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும் பெறலாம்.

$$CH_2\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} \longrightarrow CH_3COOH + CO_2$$

மலோனிக் அமிலம் — அசெட்டிக் அமிலம்

$$HOOC-COOH \longrightarrow HCOOH + CO_2$$

ஆக்சாலிக் அமிலம் — ஃபார்மிக் அமிலம்

(vii) சோடியம் அல்க்கைலை, கார்பன் டை ஆக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால், மானோ கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு கிடைக்கிறது.

$$CH_3\cdot CH_2Na + CO_2 \longrightarrow CH_3\cdot CH_2COONa$$

சோடியம் எத்தில் (Sodium ethyl) — சோடியம் புரொப்பியானேட்டு (Sodium propionate)

(viii) சோடியம் அல்க்காக்சைடு, கார்பன் மானாக்சைடுவுடன், அதிக அழுத்தத்தில் 160—200°C வெப்பநிலையில் வினைபுரிந்தால், கொழுப்பு அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு கிடைக்கிறது.

$$R\,ONa + CO \longrightarrow R\,COONa$$

(ix) ஒரே கார்பனுடன் இணைந்திருக்கும் மூன்று குளோரின் அணுக்களையுடைய, டிரைகுளோரோ பாரஃபின்களை நீரால் பகுத்தால் கொழுப்பு அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CHCl_3 + 2H_2O \longrightarrow HCOOH + 3HCl$$

(x) மலோனிக் அமிலத் (malonic acid) திலிருந்தும், அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலத்திலிருந்தும், அமில நீரால் பகுப்பால் மானோ கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

(xl) கொதிநிலை அதிகமுள்ள ஹைட்ரோ கார்பனை, 120°Cல், காற்றுல், மாங்கனீசு ஸ்டீரேட்டு (manganous sterate) முன்னிலையில், ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து, அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய கொழுப்பு அமிலங்களை பெறலாம். சோப்பு செய்ய இவ்வமிலங்கள் பயன்படுகின்றன.

12-5-அமிலத்தின் பொதுவினைகள்

(i) கார்பனேட்டுகள், ஹைட்ராக்சைடுகளுடன் கார்பாக்சில் அமிலம் வினைபுரிந்து உப்புகளை கொடுக்கிறது. மூலக்கூறு இணக்கமிருப்பதால் அமில உப்புக்களையும் கொடுக்கின்றன.

$$R\ COOH + NaOH \longrightarrow R\ COONa + H_2O$$

அமில உப்புக்கு உதாரணம் :— RCOO (H) (RCOO)Na

(ii) சின்க்குடன் வினைபுரிந்து குறைந்த கார்பனையுடைய அமிலங்கள் ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகின்றன.

$$2R\ COOH + Zn \longrightarrow (R\ COO_2)\ Zn + H_2$$

(iii) ஆல்கஹாலுடன், கொழுப்பு அமிலங்கள், நீர் நீக்கும் கரணிகளின் முன்னிலையில், வினைபுரிந்து அஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$RCOOH + R^1OH \xrightarrow[]{\text{அடர்}\ H_2SO_4} \underset{\text{எஸ்ட்டர்}}{RCOOR^1} + H_2O$$

(iv) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடுவுடன் வினைபுரிந்து அமில குளோரைடுகளை கொடுக்கின்றன.

$$R\ COOH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{அமில குளோரைடு}}{R\ COCl} + POCl_3 + HCl$$

(v) கொழுப்பு அமிலம் பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடு போன்ற நீர் நீக்கும் வினைபொருள்களுடன் வினைபுரிந்து அமில நீரிலியை கொடுக்கிறது.

$$2\,R\,COOH + P_2O_5 \xrightarrow{-H_2O} (RCO)_2O$$
அமில நீரிலி

(vi) லித்தியம்—அலுமினியம் ஹைட்ரேடு, $LiAlH_4$, ஈதர் கரைசலிலுள்ள அமிலத்தை, ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்து, ஆல்கஹாலை விளைவிக்கிறது. எஸ்ட்டர்களாயிருந்தால், சோடியம்—ஆல்கஹால் கலவையால் ஒடுக்கி, ஆல்கஹாலைப் பெறலாம்.

$$ROOH + 2H_2 \longrightarrow RCH_2OH + H_2O$$

$$RCOOEt + 2H_2 \longrightarrow RCH_2OH + EtOH$$
எத்தனல்

(vii) கார உலோகங்களின் உப்புவை நீரில் கரைசலாக்கி, அக்கரைசலை மின் பகுப்புக்கு உட்படுத்தினல் பாரஃபின் கிடைக்கும். பாரஃபினும், கார்பன்டை ஆக்சைடுவும் நேர் மின் முனைக்கும், ஹைட்ரஜன் எதிர் மின் முனைக்கும் செல்லும்.

$$2R\,COONa + 2H_2O \longrightarrow R-R + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$$
பாரஃபின்

(viii) *உப்புக்களை காய்ச்சி வடித்தல்*

(a) அமோனியம் உப்புவை காய்ச்சி வடித்தால் அமில அமைடு (acid amide) கிடைக்கிறது.

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CONH_2$$
அமோனியம் அசெட்டேட்டு அசெட்டமைடு (acetamide)

(b) கார உப்புவை, சோடாலைமுடன் சேர்த்து உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் (dry distillation) பாரஃபின் கிடைக்கிறது.

$$RCOONa + NaOH \longrightarrow RH + Na_2CO_3$$
பாரஃபின்

(c) ஃபார்மிக் அமிலத்தைத் தவிர, மற்ற அமிலங்களின் கால்சியம் உப்புவை உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் கீட்டோன் கிடைக்கிறது. வெவ்வேறு கால்சியம் உப்புக்களைச்

சேர்த்து உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் கலவை கீட்டோன்கள் (mixed ketone) கிடைக்கின்றன.

$$(RCOO)_2Ca \longrightarrow R\,COR' + CaCO_3$$

கொழுப்பு அமிலத்தின் ஆவியை, (Thoria) அல்லது மாங்கனஸ் ஆக்சைடுவை 400-450°Cக்கு சூடுபடுத்தி, அதன் மேல் செலுத்தினாலும் கீட்டோன் கிடைக்கும்.

(d) கொழுப்பு அமிலத்தின் கால்சியம் உப்புவையும், கால்சியம் ஃபார்மேட்டுவையும் சேர்த்து உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் ஆல்டிஹைடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$(RCOO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \longrightarrow 2\,RCHO + 2CaCO_3$$

(ix) கொழுப்பு அமிலத்திலுள்ள அல்க்கைல் உறுப்பை, குளோரினானது (அல்லது புரோமின்) வெளிச்சம் அல்லது வெப்பம் அல்லது வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், தாக்கி, ஹாலஜன் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. சங்கிலித் தொடருள்ள சேர்மத்தில் α-கார்பன் அணு தாக்கப்படுகிறது.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHClCOOH + HCl$$

புரொப்பியானிக் அமிலம் → α-குளோரோ புரொப்பியானிக் அமிலம்

(x) நமது உடம்பில் கொழுப்பு அமிலம் β-இடத்தில் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைகிறது.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2\,COOH + O \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2\,COOH$$

β-ஹைட்ராக்சி-பியூட்டிரிக் அமிலம்

(xi) கொழுப்பு அமிலத்தின் சில்வர் உப்புக்கள், புரோமின் அல்லது அயோடினுடைய உலர்ந்த CCl_4 கரைசலுடன், வினைபுரிந்து அல்க்கைல் ஹாலைடுவைத் தருகின்றன.

$$R\,COOAg + Br_2 \longrightarrow RBr + AgBr + CO_2$$

இதை குன்ஸ்டீக்கர் (Hunsdiecker) வினை என அழைப்பர்.

12-6. மானோகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் பொதுப் பண்புகள் :

குறைந்த கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்கள் அரிக்கும் (corrosive) தன்மையை உடையவை. புளிப்பு ருசியும், நெடியேறும் மணமும், கொண்டவை. நீருடன் சுலப மாக கரையும். லிட்மஸ் தாளை சிவப்பாக மாற்றும். கார்ப னேட்டுகளுடன் வினைபுரிந்து கார்பன் டை ஆக்சைடுவை வெளியேற்றும் தன்மையுடையவை. நிறமற்றவை. ஆல் கஹாலிலும் ஈதரிலும் சுலபமாக கரையும். லித்தியம் அலு மினியம் ஹைட்ரைட்டுவால் ஒடுக்கினால் ஓரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. ஹைட்ரஜனுடன் நிக்கல் முன்னிலையில் அதிக அழுத்தத்திலும் வெப்பத்திலும் ஒடுக்கினால் பார ∴பின் கிடைக் கிறது. குறைந்த கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்கள் குறைந்த ஆவியாகும் தன்மையை உடையவை. ஏனெனில் அவை ஹைட்ரஜன் பிணைப்புக்கு உட்பட்டு இருபடியாக இணைந்திருக்கின்றன.

மூலக்கூறு எடை அதிகமாக அதிகமாக நீரில் கரையும் தன்மை குறைகிறது. ஒப்பு அடர்த்தியும் குறைகிறது. ஒவ்வொரு $-CH_2-$ தொகுதிக்கும் 19°C வீதம் நார்மல் அமிலத் தின் கொதிநிலை அதிகரிக்கிறது. ஆனால் ஒற்றைப்படை கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்களின் உருகுநிலை, அதை விட குறைந்த இரட்டைப்படை கார்பன் அணுக்களையுடைய முந்தைய நார்மல் அமிலத்தின் உருகுநிலையைவிடக், குறை வாகவிருக்கும். இதற்கான காரணம் கீழ்வருமாறு:

நார்மல் கொழுப்பு அமிலத்திலுள்ள சங்கிலித் தொடரின் கார்பன் அணுக்கள் கோணல்மாணலாக (zig zag) வைக்கப் பட்டிருக்கின்றன. இது X-கதிர் விளிம்பு விளைவால் நிரூபிக் கப்பட்டிருக்கிறது. ஒற்றைப்படை கார்பன் அணுக்களையுடைய நார்மல் அமிலத்தின் நுனியிலுள்ள CH_3- தொகுதியும் மற்றொரு நுனியிலுள்ள $-COOH$ தொகுதியும் ஒரே பக்கத்திலிருக்கின்றன. ஆகையால் நிலைத்தன்மை குறைந்த படிகத்தை கொடுக்கிறது. இரட்டைப்படை கார்பன் அணுக்களையுடைய நார்மல் அமிலத் தில் CH_3- தொகுதியும் $-COOH$ தொகுதியும் எதிர்பக்கத்தி லிருப்பதால் சீர்மையுற்று X படிக நிலையில் நிலைத்தன்மையுடை யதாகவுள்ளது. ஆகவே பிந்தையது அதிக உருகு நிலையுடை யதாகவிருக்கிறது.

C_4-C_9 எல்லைக்குட்பட்ட கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்கள் எண்ணெ போன்ற நீர்மங்கள், நீரில் கரையாது.

சீண்டல் நாற்றமுடையது. C_{10}ம் அதற்கு மேலும் கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்கள் மணமற்ற திண்மங்கள். பாரஃபின் மெழுகைப் போன்ற தோற்றமுடையவை. நீரில் கரையாது. சிதையாமல் காய்ச்சி வடிக்க குறை அழுத்தத்தை பயன்படுத்த வேண்டும். லிட்மஸ் தாளில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்தாது. அமிலத் தன்மை மிகமிகக் குறைவு.

எண்ணைகளிலும், கொழுப்புகளிலும் அதிக கார்பன் அணுக்களை இரட்டைப் படையில் (even number) கொண்ட நார்மல் அமிலங்கள் கிளிசரைடுகளாக விருக்கின்றன. மெழுகு களில் (wax) அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய ஓரிணை மானோ ஹைட்ரிக் ஆல்கஹாலின் எஸ்ட்டராக மேலே கூறிய அமிலங் களிருக்கின்றன. இதே இரட்டைப்படை கார்பன் அமிலங்கள் குறைந்த கார்பன் அணுக்களையுடைய ஆல்கஹாலின் எஸ்ட்ட ராக தாவர எசன்ஸ், வாசனை எண்ணை முதலியவைகளிலிருக் கின்றன. எல்லா எண்ணைகளும் கொழுப்புகளும் பல கிளிசரைடுகளின் கலவையாகும். இயற்கையில் அகப்படும் எஸ்ட்டர்களிலும் கிளிசரைடுகளிலும் இரட்டைப் படை கார்பன் அணுக்களையுடைய மானோ கார்பாக் சிலிக் அமிலங் களேயிருக்கின்றன. ஒற்றைப் படை (odd number) கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்களை இயற்கை கொழுப்பு, எண்ணைகளில் காண்பதரிது.

வெண்ணையில் பியூட்டிரிக் அமிலத்தின் கிளிசரைடு இருக் கிறது வெள்ளாட்டுக் கொழுப்பில் காப்ராயிக் அமிலகிளிசரைடு காப்ரிலிக் அமில கிளிசரைடு, காப்ரிக் அமில கிளிசரைடு முதலி யவை இருக்கின்றன. மாட்டிரைச்சி. ஆட்டிறைச்சி முதலியவை களின் கொழுப்பில் ஸ்டீயரிக் அமிலத்தின் (stearic acid) கிளிச ரைடு இருக்கிறது. தேங்காயெண்ணை போன்ற பால்ம் (palm) எண்ணையில் பால்மிடிக் அமிலத்தின் (palmitic acid) கிளிசரைடு இருக்கிறது. ஆலிவ் எண்ணையில் அடைபடாத (unsaturated) அமிலமான ஒலியிக் அமிலத்தின் (oleic acid) கிளிசரைடு இருக் கிறது. அடைபடாத அமிலங்கள் நீர்மமாகவும், அதிககார்பனை யுடைய அடைபட்ட அமிலங்கள் மெழுகு போன்ற திண்மமாக வுமிருக்கின்றன. மெழுகுவர்த்தி செய்ய ஸ்டீயரிக்அமிலம் பயன் படுகிறது. சோப்புகள் என்பவை அதிக கார்பன் அணுக்களை யுடைய கொழுப்பு அமிலத்தின் சோடியம் அல்லது பொட்டா சியம் உப்புவாகும். சின்க்ஸ்டீயரேட்டு (zinc stearate) முகப் பவுடரில் பயன்படுகிறது. சோடியம் ஸ்டீயரேட்டு (sodium stearate) ஷவர சோப்புகளில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

கொழுப்பு அமிலங்கள்

$C_nH_{2n}O_2$

பெயர்	வாய்பாடு	உருகுநிலை °C	கொதிநிலை °C	ஒப்பு அடர்த்தி 25°C
ஃபார்மிக் அமிலம்	HCOOH	8·3	100·5	1·213
அசெட்டிக் அமிலம்	CH_3COOH	16.5	118·1	1·044
n-புரொப்பியானிக் அமிலம்	C_2H_5COOH	—22	141	0.988
n-பியூட்டிரிக் அமிலம்	C_3H_7COOH	—5·5	162	0·954
n-வாலரிக் அமிலம்	C_4H_9COOH	—34·5	186	0·940
n-காப்ராயிக்அமிலம் (n-caproic acid)	$C_5H_{11}COOH$	—3·5	205	0·924
n-ஹெப்டடிலிக் அமிலம் (n-Heptylic acid)	$C_6H_{13}COOH$	—10·5	223	0·920
n-காப்ரிலிக்அமிலம் n-caprylic acid)	$C_7H_{15}COOH$	—16·5	236	0·906
n-நானிலிக் அமிலம் (n-Nonylic acid)	$C_8H_{17}COOH$	12·5	254	0·905
n-காப்ரிக் அமிலம் (n-capric acid)	$C_9H_{19}COOH$	31	269	0·886
பால்மிடிக் அமிலம்	$C_{15}H_{31}COOH$	62	268 (100 மிமீ)	0·848
ஸ்டீயரிக் அமிலம்	$C_{17}H_{35}COOH$	69·4	287 (100 மிமீ)	0·840

வினாக்கள்

1) ஃபார்மிக் அமிலம் மற்ற அமிலங்களினும் வேறுபட்டது. என்பதை நிரூபி.

2) அசெட்டிக் அமிலத்தின் தயாரிப்பை விவரி. அதன் வாய்பாட்டின் அமைப்பை நிர்ணயிப்பது எப்படி ?

3) எத்தில் ஆல்கஹாலில் ஆரம்பித்து புரொப்பியானிக் அமிலத்தை தயாரிப்பது எப்படி ?

4) மீத்தேனிலிருந்து அசொட்டோனை தயாரிப்பது எப்படி?

5) கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலத்தை எவ்வாறு தயாரிக்கலாம் ? அதன் பண்பையும் பயனையும் விவரி.

6) ஒரு நீர்மம், நீரில் கரையும் ; சோடியம் கார்பனேட்டுவிலிருந்து CO_2 வை பிரிக்கும் ;டாலன் வினைப்பொருளையும், $KMno_4$ கரைசலையும் ஒடுக்கும் ; —என்றால் அந்த நீர்மம் யாது ?

7) கீழேயுள்ளவைகளில் C என்பது எதையெதைக் குறிக்கிறது.

a) $C_2H_5OH \xrightarrow{PI_3} A \xrightarrow{KCN} B \xrightarrow{H_2O} C$

b) $CH_3COOH \xrightarrow{CaCO_3} A \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்து}} B \xrightarrow{NH_2OH} C$

c) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{Mg(\text{ஈதர்})} B \xrightarrow[\text{பிறகு } HCl]{CO_2} C$

13. அமில வழிப்பொருள்கள்

(Acid derivatives)

அமிலத்திலுள்ள—OH தொகுதியை பதிலீடுசெய்து பெற்ற முக்கிய வழிப்பொருள்கள்— (1) அமிலஹாலைடுகள் (2) அமில நீரிலிகள் (acid anhydrides (3) அமைடுகள் (amides) (4) எஸ்ட்டர்கள் (esters) முதலியன.

பொதுவழிமுறை

$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ என்ற கார்பாக்சில் அமிலத்தில் —OH தொகுதிக்கு பதில், X என்ற ஹாலஜன் அணுவை பதிலீடு செய்தால் அமில ஹாலைடுகள் கிடைக்கின்றன. R'COO-என்ற தொகுதியை பதிலீடு செய்தால் அமில நீரிலிகள் கிடைக்கின்றன. $—NH_2$ என்ற தொகுதியை பதிலீடு செய்தால் அமைடுகள் கிடைக்கின்றன. R'O—என்ற தொகுதியை பதிலீடு செய்தால் எஸ்ட்டர்கள் கிடைக்கின்றன.

$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-X$	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OOCR$	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$
அமிலஹாலைடு	அமில நீரிலி	அமைடு	எஸ்ட்டர்

அமில வழிப்பொருள்களின் பொதுவான வினைகள் கீழ் வருமாறு:—

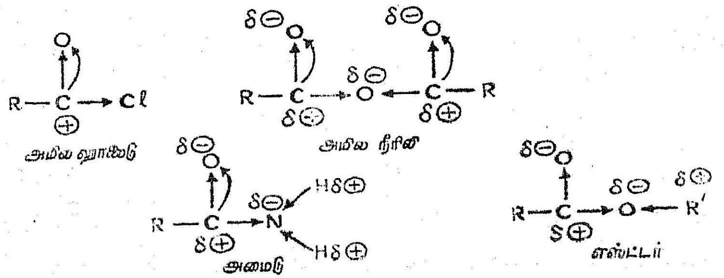
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-W \quad +H-\ddot{B} \longrightarrow R\cdot\overset{\overset{O}{\|}}{C}B \quad +H-\ddot{W}$$

W என்பது மேலே கூறிய பதிலீடு தொகுதிகளை காட்டுகிறது.

$\ddot{B}$ என்பது கருகவர் காரணியாகும்.

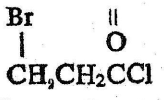
W உடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் அசைல் கார்பன் அதிக நேர் மின் சுமையை பெற்றிருந்தால் அதிக அளவில் எலெக்ட்ரானை கவரும் (electrophilic). ஆகவே மிக வேகமாக கருகவர் கரணிகளுடன் (nucleophilic reagents) வினைபுரியும்.

அமிலஹாலைடுவையும் அமில நீரிலியையும் எடுத்துக் கொண்டால் அமில ஹாலைடுவின் அசைல் கார்பன் (acyl carbon) மற்றதைவிட அதிக நேர்மின் சுமையுடையது. ஆகையால் அமிலஹாலைடு அமில நீரிலியைவிட வேகமாக வினைபுரிகிறது. அமைடுவிலும் எஸ்ட்டரிலும் அசைல் கார்பனின் நேர்மின் சுமை அதிகமில்லை. ஏனெனில் நைட்ரஜன் ஆக்சிஜனைப் போன்று எலெக்ட்ரானை இழுக்காது. எஸ்ட்டரிலுள்ள அல்க்கைல் ஆக்சிஜன் அசைல் கார்பனிலிருந்து எலெக்ட்ரானை வீரியத்துடன் இழுப்பதில்லை. ஒவ்வொரு சேர்மத்திலுமுள்ள எலெக்ட்ரான் ஈர்க்கும் திறன் கீழே அம்புக் குறியால்காட்டப்பட்டுள்ளது.



13—1. அமிலஹாலைடுகள்

பெயரிடுதல் IUPAC முறைக்கும் சாதாரணமுறைக்கும் வேறுபாடு அதிகமில்லை. கீழுள்ள உதாரணம் இதை விளக்குகிறது.



IUPAC : 3- புரோமோ புரொப்பனுயில் குளோரைடு
(3Bromopropanoyl chloride)

சாதாரண β-புரோமோ புரொப்பியானைல் குளோரைடு
(β-Bromopropionyl chloride)

அமிலஹாலைடுவின் மற்றொரு பெயர் அசைல் ஹாலைடுவாகும்.

தயாரிப்பு

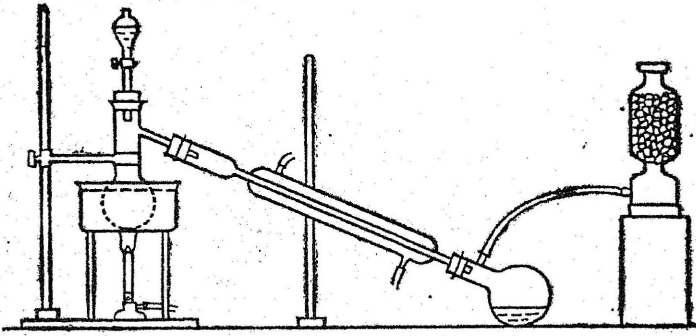
கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடு, PCl_5, பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடு PCl_3, பாஸ்பரஸ் டிரை பிரோமைடு PBr_3, அல்லது தயோனைல் குளோரைடு, $SOCl_2$ வுடன் வினைபுரியச்செய்தால் கார்பாக்சில் தொகுதியின் —OH தொகுதி ஹாலஜனால் பதிலீடுசெய்யப்படுகிறது.

$$\mathrm{R\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH} + SOCl_2,\ PCl_5,\ PCl_3 \text{ அல்லது } PBr_3 \longrightarrow \mathrm{R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}X}$$

ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு அமிலங்கள் இம்மாதிரி மாற்றத்தை கொடுக்க முடியாது.

13—1 (a) அசெட்டைல் குளோரைடு

(i) படம் (13—1)ல் காட்டிய காய்ச்சி வடிக்கும் குடுவையில் 40 க.செ.மீ. கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலம் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதன் வாயிலுள்ள சொட்டுப் புனலில் 25க.செமீ



13—1. அசெட்டைல் குளோரைடு தயாரித்தல்

பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடு எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. குடுவையின் பக்கக்குழாயில் குளிர்கலமும், கொள்கலமும் இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. கொள்கலத்தின் பக்கக்குழாய் சோடாலைம் சீசாவுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. குடுவையை நீர்த்தொட்டியில் வைத்து பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடுவை சேர்த்து வெப்பநிலையை மெதுவாக அதிகரித்தால் முதலில் எல்லா HClவாயுவும் வெளியேறுகிறது. பிறகு 55°Cல் அசெட்டைல் குளோரைடு வடிகிறது. ஆவியாக மாறுத பாஸ்பரஸ்

அமிலம் பின்னால் தங்கி விடுகிறது. வடி திரவத்தை மறுபடியும் காய்ச்சி வடித்துத் தூய அசெட்டைல் குளோரைடு கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$3\,CH_3\,COOH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3.$$

அசெட்டிக் அமிலம் | பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடு | அசெட்டைல் குளோரைடு | பாஸ்பரஸ் அமிலம்

(ii) அசெட்டிக் அமிலத்தையும் பென்சாயில் குளோரைடுவையும் சேர்த்து காய்ச்சினால் சுலபமாக ஆவியாக மாறும் அசெட்டைல் குளோரைடு காய்ச்சி வடிகிறது. இதுவும் ஒரு சோதனைச்சாலை முறையே.

$$CH_3COOH + C_6H_5COCl \longrightarrow CH_3COCl + C_6H_5COOH$$

அசெட்டிக் அமிலம் | பென்சாயில் குளோரைடு | அசெட்டைல் குளோரைடு | பென்சாயிக் அமிலம

(ii) சோடியம் அசெட்டேட்டுவை சல்ஃபர் ஆக்சைடு குளோரின் கலவையுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அசெட்டைல் குளோரைடு கிடைக்கும்.

$$CH_3COONa + SO_2Cl_2 \longrightarrow CH_3COCl + SO_3 + NaCl$$

சோடியம் அசெட்டேட்டு | சல்ஃபூரைல் குளோரைடு

(iv) அசெட்டிக் நீரிலியை ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் 89-90°C வெப்பநிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் அசெட்டைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

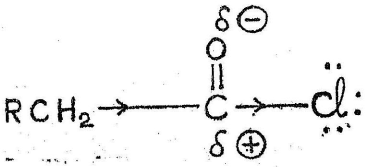
பண்புகள் !

குறைந்த கார்பன் அணுக்களையுடைய அமில குளோரைடுகள் நிறமற்றவை. புகையும் நீர்மங்கள், அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய அமில குளோரைடுகள் படிகங்களாகும். தோலின் மேல் பட்டால் வெந்து விடும். நீரால் சுலபமாக சிதையும். ஹைட்ரஜன் பிணைப்பானது அமிலக் குளோரைடுகளிடையே இல்லாததால் அவைகள் அமிலங்களை விட குறைந்த கொதிநிலையை உடையவை. எலெக்ட்ரான் அமைப்பில் அமில குளோரைடு ஒரு உடன் இசைவு (resonance) இனக் கலப்பாக (hybrid) விருக்கிறது.

எலெக்ட்ரான் அமைப்பு :

அசைல் ஏற்றம் (acylation) வினைகளில் கார்போனைல் தொகுதியின் கார்பன் முக்கிய இடம் பெறுகிறது. கார்பன் குளோரின்

பிணைப்பின் எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு (inductive effect) மிகவும் வீரியமுள்ளது. இதனால் கார்போனைல் கார்பன் அணுவின் மேல் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி மிகக் குறைவு. இக் கார்பன் அணுவுக்கும் அடுத்துள்ள கார்பன் அணுவுக்கும் மிடையேயுள்ள தூண்டல் விளைவினால் ∝-கார்பனில் சுலபமாக பதிலீடு நடக்கிறது.



வினைகள்

(i) அசெட்டைல் குளோரைடு நீருடன், அறை வெப்பநிலையில் வினைபுரிந்து அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3COCl + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + HCl$$

அசெட்டைல் குளோரைடு

(ii) எல்லா ஹைட்ராக்சி சேர்மங்களும் அசெட்டைல் குளோரைடுவுடன் வினை புரிந்து எஸ்ட்டர்களை கொடுக்கின்றன.

$$CH_3COCl + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$$

அசெட்டைல் குளோரைடு — எத்தில் அசெட்டேட்டு

—OH தொகுதி கரிம சேர்மத்தில் இருக்கிறதா வென்பதைப் பார்க்கவும். அதன் அளவை நிர்ணயிக்கவும் 'அசெட்டைல் குளோரைடு பயன்படுத்தப் படுகிறது. நீரற்ற ஹைட்ராக்சி சேர்மத்தையும், அசெட்டைல் குளோரைடுவையும் சேர்த்து ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு (reflux) உட்படுத்த வேண்டும். வெளிவரும் HCl—யை நீக்க பிரிடீனையும் (pyridine) சேர்க்கலாம். இவ் வினையில் விளைந்த அசெட்டைல் வழிப் பொருளைப் பிரித்தெடுத்து தூய்மையாக்கி, உலர்த்தி, குறித்த எடையை எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். இதை சற்று அடர்ந்த சல்பூஃரிக் அமிலத்தால் சிதைத்து நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் (steam distillation) அசெட்டிக் அமிலம் வெளி வரும். இதை

அளவறி சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் தரம் பார்த்து கணக்கிட்டு, எடுத்துக் கொண்ட சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை எண்ணிலிருந்து அதில் எத்தனை —OH தொகுதிகள் இருக்கின்றன வென்பது அறியலாம்.

(iii) அடர்வுள்ள அமோனியாவுடன் வினை புரிந்தால்—Cl தொகுதி $-NH_2$ (அமிடோ) தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படும்.

$$CH_3{\cdot}COCl + 2\,NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + NH_4Cl$$

அசெட்டைல் குளோரைடு — அசெட்டமைடு

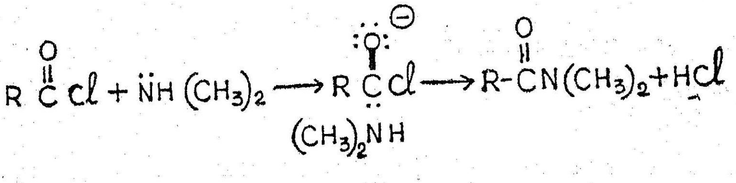
இது போலவே ஓரிணை அமீனும், ஈரிணை அமீனும் அசெட்டைல் குளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமில அமைடுகளை கொடுக்கின்றன.

$$R\ COCl + R^1NH_2 \longrightarrow R\ CO{\cdot}NHR_1 + HCl$$

$$R\ COCl + (CH_3)_2NH \longrightarrow R\ CON(CH_3)_2 + HCl$$

வழி முறை :

இவ் வினைகள் யாவற்றிலும் கருகவர் தன்மையுள்ள நைட்ரஜன் கார்போனைல் கார்பனுடன் இணைகிறது. பிறகு நைட்ரஜனுடனிருப்பது ஹைட்ரஜனும் ஹாலஜனும் சேர்ந்து H× ஆக வெளிவருகிறது. (X-ஹாலஜன்)



(iv) அசெட்டைல் குளோரைடுவையும் உருகிய (fused) சோடியம் அசெட்டேட்டுவையும் சேர்த்து காய்ச்சினால் அசெட்டிக் நீரிலி (acetic anhydride) கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCl + CH_3\ COONa \longrightarrow CH_3CO{\cdot}O{\cdot}CO\ CH_3 + NaCl$$

அசெட்டைல் குளோரைடு — சோடியம் அசெட்டேட்டு — அசெட்டிக் நீரிலி

(v) லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவை ஈதர் கரைசலில் எடுத்துக் கொண்டு அசைல் ஹாலைடுவை ஒடுக்கினால் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$4\,RCOCl + 2\,Li\,Al\,H_4 + 4\,HCl \longrightarrow 4\,RCH_2NH + 2\,LiAlCl_4$$

(vi) *ரோசன்மண்ட் அமில குளோரைடு ஒடுக்கம்*
(Rosenmund Acid chloride reduction)

இதில் பல்லாடியம் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஒடுக்கத்திற்காக ஹைட்ரஜன் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஒடுக்கத்தை எல்லைக்குள் நிறுத்துவதற்கு $BaSO_4$ பயன்படுத்தப் படுகிறது. இவ் வினையில் Pd $BaSO_4$ வினைவேக மாற்றியாகும்.

$$R\,COCl + H_2 \xrightarrow{Pd\text{-}BaSO_4} R\cdot CHO + HCl$$

(vii) அசெட்டைல் குளோரைடுவையும் ஈதரையும் நிரற்ற சின்க் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் வினை புரியச் செய்தால் எத்தில் அசெட்டேட்டும் எத்தில் குளோரைடும் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCl + C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5Cl_2$$

ஈதர் — எத்தில் அசெட்டேட்டு — எத்தில் குளோரைடு

(viii) பொட்டாசியம் சயனைடுவுடன் வினை புரிந்து அசெட்டைல் சயனைடுவைத் தருகிறது. இதை நீராற் பகுத்தால் பயுருவிக் அமிலம் (Pyrurvic acid) கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCl \xrightarrow{KCN} CH_3COCN \xrightarrow{H_2O} CH_3\cdot CO\cdot COOH$$

அசெட்டைல் குளோரைடு — அசெட்டைன் சயனைடு — பயுருவிக் அமிலம்

(iv) கார்பாக்சிலிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் தொகுதிகளை மாற்றிக் கொள்ளுகிறது.

$$R\,COCl + R^1COOH \rightleftharpoons R\,COOH + R^1COCl$$

(x) சோடியம் பர் ஆக்சைடுவுடன் வினை புரிந்து நிலையற்ற பர் ஆக்சைடுகளை கொடுக்கிறது. பர் ஆக்சைடுகள் சிதைவுற்ற தனி உறுப்புகளைத் (free radical) தோற்றுவிக்கின்றன.

$$2\,RCOCl + Na_2O_2 \xrightarrow[\text{நீர்}]{\text{பென்ட்டேன்}} R\,CO{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}R + 2NaCl$$

பர் ஆக்சைடு

$$R\,CO{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}CO\,R \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்து}} R\,CO{\cdot}O{\cdot} + CO_2 + R$$

தனி உறுப்பு

(xi) ஆண்ட்-ஈஸ்ட்டர்ட்டு அமிலத்தொகுப்பு (Arndt-Eistert synthesis)

இத்தொகுப்பினுல் ஒரு கார்பன் அணுஅதிகமாகவுள்ள அமிலத்தைப் பெறலாம். அமிலஹாலைடு டைஆசோமித்தேனுடன் வினைபுரிகிறது. விளையும் டை ஆசோமெத்தில் கீட்டோனை நீரால் சில்வர் ஆக்சைடு முன்னிலையில் பகுத்தால் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$RCOCl + 2CH_2N_2 \longrightarrow R{\cdot}CO{\cdot}CHN_2 + CH_3Cl + N_2$$

டைஆசோ மீத்தேன் — டைஆசோமெத்தில் கீட்டோன்

$$\downarrow \text{நீர்} \mid Ag_2O$$

$$R{\cdot}CH_2COOH + N_2$$

13—(b) கார்போனைல் குளோரைடு (carbonyl chloride)

இதன் மற்றொரு பெயர் ஃபாஸ்ஜீன் (phosgene). இதை கார்பானிக் அமிலத்தின் (carbon acid, H_2CO_3) அமிலகுளோரைடு எனலாம். குளோரோஃபார்மானது. காற்று வெளிச்சத்தின் உதவியால் சிதைந்து $COCl_2$ வைத்தருகிறது. (1) குளோரின் வாயுவையும் கார்பன் மானுக்சைடுவையும் 200°Cல் வைக்கப் பட்டுள்ள வீரியம் ஏறியகரி (activated charcoal)யின் வழியாக செலுத்திஞல் பாஸ்ஜினை கிடைக்கிறது.

$$Cl_2 + CO \xrightarrow[200-260^\circ C]{\text{வீரியமேறிய கரி}} COCl_2$$

பாஸ்ஜீன்

(ii) கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு ஆவியையும் கார்பன்டை ஆக்சைடுவையும் சூடுபடுத்திய நுரைக்கல் (pumice stone)வின் மேல் செலுத்திஞலும் பாஸ்ஜின் கிடைக்கும்.

$$CCl_4 + CO_2 \longrightarrow 2\,COCl_2$$

கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு — பாஸ்ஜீன்

(iii) கொதிக்கும் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடுவின் வழியாக சல்ஃபர்டிரை ஆக்சைடுவை செலுத்தியும் பாஸ்ஜீனைப் பெறலாம்.

$$CCl_4 + 2SO_3 \longrightarrow COCl_2 + S_2Cl_2O_5$$

பாஸ்ஜின் பைரோசல்ஃபூரைல் குளோரைடு

பண்புகள்

$COCl_2$ ஒரு நிறமற்ற விஷவாயு. கொதிநிலை 8°C பென்சீனில் கரையும் காற்றிலுள்ள நீராவியால் பகுக்கப்பட்டு CO_2 வையும் HClயையும் தரும். முதலாவது உலகயுத்தத்தில் விஷவாயுவாக ஜெர்மானியரால் பயன்படுத்தப்பட்டது.

வினைகள்

இரண்டு எதிர்மின் தன்மையுள்ள குளோரின் அணுக்களிருப்பதால் பாஸ்ஜீனிலுள்ள கார்பன் அணு தீவிரமான எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையையுடையதாகிறது. ஆகையால் இத்துடன் கருகவர் கரணிகள் கிளர்வுடன் வினைபுரிகின்றன.

(i) நீருடன் வினைபுரிந்து கார்பன்டை ஆக்சைடுவைத் தருகிறது.

$$COCl_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HCl + CO_2$$

(ii) அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து யூரியா (urea) வையும், பதிலீடு செய்யப்பட்ட யூரியாவையும் முறையே தருகிறது.

$$COCl_2 + 4NH_3 \longrightarrow CO\,(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

$$COCl_2 + 4RNH_2 \longrightarrow (RNH)_2CO + 2\,RNH_2,HCl$$

(iii) ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து டைஅல்க்கைல் கார்பனேட்டுகளை கொடுக்கிறது. குறைந்த அளவு ஆல்கஹாலை பயன்படுத்தினுல் குளோரோ கார்பனேட்டுகளைம் பெறலாம்.

$$COCl_2 + 2R'OH \longrightarrow OC\,(OR)_2 + 2HCl$$

டைஆல்க்கைல் கார்பனேட்டு

உதாரணமாக :

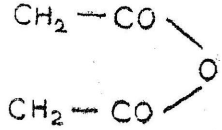
$$COCl_2 + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3{\cdot}CH_2OCOCl + HCl$$

எத்தில் குளோரோ கார்பனேட்டு

13—2 *அமில நீரிலிகள்* (Acid anhydrides)

நீரிலிகள் பொதுப் பெயராலேயே அழைக்கப்படுகின்றன. IUPAC முறைக்கும் சாதாரண முறைக்குமுள்ள வேறுபாடுவை கீழே பார்க்கலாம்.

$CH_3\ CO{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3$



IUPAC:— எத்தனுயிக் அன்ஹைட்ரைடு
(ethanoic anhydride)

சாதாரண முறை:—
அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு
(Acetic anhydride)

பொதுப்பெயர்
சக்சினிக் அன்ஹைட்ரைடு
(Succinic anhydride)

தயாரிப்பு

(i) அமில குளோரைடுவை அமிலத்தின் சோடியம் உப்புவுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினுல் அமில நீரிலி கிடைக்கும்.

$$RCOCl + R'COONa \longrightarrow \underset{\text{அமில நீரிலி}}{RCO{\cdot}O{\cdot}COR'} + NaCl$$

இம்முறையில் கலந்தநீரிலி (mixed anhydride)களையும் தயாரிக்கலாம்.

(ii) அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய கொழுப்பு அமிலங்களின் நீரிலிகளைத் தயாரிக்க அமிலத்தின் சோடியம் உப்புவை அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடுவுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடிக்க வேண்டும். அல்லது நீரற்ற அமிலத்துடன் பாஸ்பரஸ்பென்ட்டாக்சைடிவை சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிக்கலாம்.

$$2RCOONa + \underset{\text{அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு}}{(CH_3CO)_2O} \longrightarrow \underset{\text{அமிலநீரிலி}}{RCO\ O{\cdot}CO{\cdot}R} + 2CH_3COONa$$

13—2 (a)- *அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு* (Acetic anhydride)

தயாரிப்பு

(i) 50கி. உருகிய சோடியம் அசெட்டேட்டுதூளை குடுவையில் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். அதன் வாயை சொட்டு புனலினையுடைய தக்கையால் மூடவேண்டும். குளிர் கலத்தையும் கொள்கலத்தையும் குடுவையின் பக்கக் குழாயுடன் சேர்க்க வேண்டும். குடுவையை நீரில் அமிழ்த்திக் கொண்டு 40கி

அசெட்டைல் குளோரைடுவை சொட்டு புனல் வழியாக மெது வாகச்சேர்க்கவேண்டும். பிறகு நன்ருக குலுக்கி காய்ச்சி வடித்தால் 135°—140°Cல் அசெட்டிக் அன்ஹைடிரைடு வடியும். அசெட்டைல் குளோரைடுவுக்கு பதிலாக பாஸ்பரஸ் ஆக்சி குளோரைடு $POCl_3$ அல்லது தயோனைல் குளோரைடுவை, $SOCl_2$, பயன்படுத்தலாம்.

$$CH_3COONa + CH_3COCl \longrightarrow CH_3CO\text{-}O\cdot COCH_3 + NaCl$$

சோடியம் அசெட்டேட்டு — அசெட்டைல் குளோரைடு — அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு

(ii) சோடியம் அசெட்டேட்டை, சல்ஃபர் டைகுளோரைடு, SCl_2,வுடன் கலந்து அக்கலவையின் வழியாக குளோரினை 15—20°Cல் செலுத்தி பிறகு காய்ச்சி வடித்து அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு பெறப்படுகிறது. இது ஒரு வியாபாரமுறை.

$$8CH_3COONa + SCl_2 + 2Cl_2 \longrightarrow 4\ (CHCO_2)O + 6NaCl + Na_2SO_4$$

(iii) கிளேசியர் அசெட்டிக் அமில ஆவியை 250—300°Cல் வைக்கப்பட்ட சினக் ஆக்சைடு அல்லது பேரியம் ஆக்சைடுவின் மேல் செலுத்தினால் அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு கிடைக்கிறது.

$$2\ CH_3COOH \longrightarrow CH_3CO\cdot O{:}CO\cdot CH_3 + H_2O.$$

(iv) கீட்டீனை கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலத்தின் வழியாக செலுத்தினால் அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_2{=}CO + CH_3\ COOH \longrightarrow CH_3CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$$

(v) அசெட்டிலீனை அசெட்டிக் அமிலம்-மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டு, கலவையின் வழியாக 60-85°Cல் செலுத்தினால் எத்திலிடீன் அசெட்டேட்டு விளைகிறது. இதை சின்க் குளோரைடு: $ZnCl_2$, அல்லது சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் அசெட்டால்டிஹைடுவும் அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடும் கிடைக்கின்றன இவை இரண்டும் பின்னக்காய்ச்சிவடித்தல் மூலம் பிரிக்கலாம்.

$$HC{\equiv}CH + 2CH_3COOH \xrightarrow{HgSO_4} CH_3CH(OOC\cdot CH_3)_2$$

எத்திலிடீன் அசெட்டேட்டு

$$\xrightarrow[ZnCl_2 \text{ or } H_2SO_4]{\text{காய்ச்சு}} CH_3CHO + (CH_3CO)_2O$$

பண்புகள் :-

நிறமற்ற, நடுநிலை நீர்மம். கொதி நிலை 137°C. நெடியுடைய மணமுடையது. அதன் அடர்த்தி 1·082 (20°C). சிறிதே நீரில் கரையும். கரைந்து அசெட்டிக் அமிலமாக சிறிதளவு சிதைகிறது. அசெட்டேட்டு ரேயான் செய்யவும், சாயத்தை தொகுக்கவும், ஆஸ்பிரின் போன்ற மருந்துங்களை தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. கரிம சேர்மங்களிலுள்ள, —OH தொகுதிகளை நிர்ணயிக்க அசெட்டிக் அன் ஹைட்ரைடு பெரிதும் பயன்படுகிறது. நீரற்ற சோடியம் அசெட்டேட்டு அல்லது சின்க்குளோரைடு அல்லது அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம், அசெட்டைலேற்றத்தை (acetylation) வேகமாக்கி தூண்டுகிறது.

வினைகள்

(i) அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து அசெட்டமைடுவை விளைவிக்கிறது.

$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COONH_4$$

அசெட்டிக் அன் ஹைட்ரைடு — அசெட்டமைடு — அமோனியம் அசெட்டேட்டு

(ii) நீருடன் வினைபுரிந்து அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2\ CH_3COOH.$$

(iii) ஈதர் கரைசலிலுள்ள லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு, $LiAlH_4$ அமில நீரிலிகளை ஆல்கஹால்களாக ஒடுக்குகிறது.

(iv) அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு எத்தில் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து எத்தில் அசெட்டேட்டுவைத் தருகிறது.

$$(CH_3\ CO)_2O + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOH + CH_3COOC_2H_5$$

எத்தில் அசெட்டேட்டு.

(v) அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவின் காரக் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து அசெட்டைல் பர் ஆக்சைடுவைத் தருகிறது. இவ் வினையில் இது அசெட்டைல் குளோரைடுவை ஒத்திருக்கிறது.

$$2\,(CH_3CO)_2O + H_2O_2 \longrightarrow CH_3\,CO{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}CO\,CH_3 + 2CH_3COOH$$

அசெட்டைல் பர் ஆக்சைடு

அசெட்டைல் பர் ஆக்சைடு சிதைந்து மெத்தில் தனி உறுப்பை தருகிறது.

$$CH_3CO{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}COCH_3 \longrightarrow 2\,CH_3COO^{\cdot} \longrightarrow 2\,CH_3^{\cdot} + 2CO_2$$

அசெட்டேட்டு தனி உறுப்பு — மெத்தில் தனி உறுப்பு

13-3. அமைடுகள் (Amids)

முக்கிய அமைடுகள் (a) பார்மமைடு (b) அசெட்டமைடு (c) யூரியா ஆகும்

பெயரிடுதல் :

IUPAC முறையில் மூலஹைட்ரோ கார்பனின் பெயரிலும் கடைசி–e யை விட்டு 'அமைடு' (amide) என்ற சொல் சேர்க்கப் படுகிறது. சாதாரண முறையில் அமிலத்தின் கடைசியிலுள்ள —க் அமிலம் (—ic acid) என்பதை நீக்கி விட்டு 'அமைடு' என்பது சேர்க்கப்படுகிறது.

$CH_3\,CO\,NH_2$

IUPAC : எத்தனமைடு (Ethanamide)

சாதாரண பெயர் :- அசெட்மைடு (Acetamide)

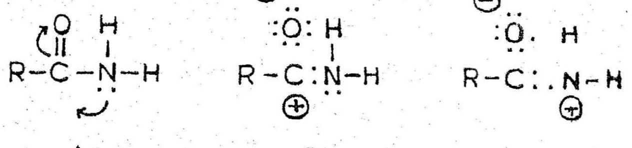
$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO{\cdot}NH_2$

IUPAC : 2-மெத்தில் பியூட்டனமைடு (2-Methylbutanamide)

சாதாரண பெயர் :- α-மெத்தில் பியூட்டரமைடு. α-(Methylbutyramide)

எலெக்ட்ரான் அமைப்பு :-

மூன்று அமைப்புகளின் இனக்கலப்பாகும். அவ்வமைப்



A B C

புகள் A :B, C, ஆகும்.

B அமைப்பில் கார்பன் அணுவைச் சுற்றி எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவு. Aல் காட்டியது போல் நைட்ரஜனின்

எலெக்ட்ரான் வழங்கும் தன்மை இதை சரிகட்டுகிறது. இதனுல் கார்பனைல் கார்பனின் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மை குறைவு. ஆகையால் தான் அமைடுவை அசெட்டைலேற்றம் கரணியாக பயன்படுத்த முடிவதில்லை. அமினே தொகுதியின் காரத் தன்மையும் குறைவு.

அமைடுவின் இயங்கு சம நிலை அமைப்பை கீழே பார்க்கவும்.

13-3. (a) ஃபார்மைடு (Formamide) :-

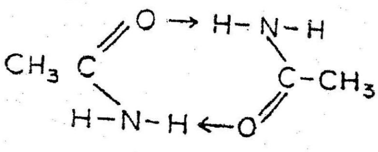
இதன் I U P A C முறைப் பெயர் மெத்தனமைடு (methanamide). அமோனியப் ஃபார்மேட்டை ($HCOONH_4$) அமோனியா பனி மண்டலத்தில் காய்ச்சினுல் ஃபார்மமைடு கிடைக்கிறது.

$$HCOONH_4 \xrightarrow{-H_2O} HCONH_2$$

ஃபார்மைடு ஒரு நிலையற்ற நீர்மம். நீரை உறிஞ்சும் (hygroscopic) தன்மை உடையது. நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையும். கொதி நிலை 200°C. கொதிநிலையில் $CO \cdot NH_3$ ஆக சிதைகிறது. சுலபமாக நீரால் பகுக்கப்படுகிறது. நீர், அமோனியா போன்று இதுவும் ஒரு அயனியாக்கும் கரைப்பானுகும். அதன் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (Dielectric constant) 84 ஆகும். கரிம சேர்மங்களின் கரைப்பானுகும். நீரை அகற்றினுல் ஹைட்ரஜன் சயனைடு கிடைக்கிறது.

$$HCONH_2 \xrightarrow{-H_2} HCNO$$

13-3. (b) அசெட்டமைடு (acetamide) CH_3CONH_2 :



ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் இருபடியாக விருக்கிறது.

தயாரிப்பு :-

(ii) அசெட்டிக் அமிலத்தின் அமோனியா உப்புவை காய்ச்சினுல் அமைடு கிடைக்கிறது. இது ஒரு பொது தயாரிப்பு முறை.

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{\text{காய்ச்சு}} CH_3CONH_2 + H_2O$$

$$R\,COONH_4 \xrightarrow{\text{காய்ச்சு}} R\,CONH_2 + H_2O \quad 87\%$$

(ii) அசெட்டைல் குளோரைடு அல்லது அசெட்டிக் அன் ஹைட்ரைடுவை பென்சீன் அல்லது குளோரோஃபார்ம் கரைசலில் எடுத்துக் கொண்டு நீரற்ற அமோனியாவை சேர்த்தால் அசெட்டமைடு கிடைக்கும். பொது தயாரிப்பு முறையாகப் பயன்படுத்தலாம்.

$$CH_3\,COCl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + NH_4Cl$$

$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 \longrightarrow CH_3\,CONH_2 + CH_3COONH_4$$

$$R\,COCl + 2NH_3 \longrightarrow R\,CONH_2 + NH_4Cl$$

(iii) எஸ்ட்டருடன் அடர்ந்த அமோனியா கரைசலை வினை புரியச் செய்தால் அறை வெப்ப நிலையில் அமைடு கிடைக்கிறது இது ஒரு பொது தயாரிப்பு முறை.

$$CH_3\,COOR + NH_3 \longrightarrow CH_3\,CONH_2 + ROH$$

$$R^1\,COOR + NH_3 \longrightarrow R^1\,CONH_2 + ROH$$

(iv) அசெட்டிக் அமிலத்தை யூரியாவுடன் வினை புரியச் செய்தால் அசெட்டமைடு கிடைக்கிறது. இதுவும் ஒரு பொது தயாரிப்பு முறையே.

$$R\,COOH + \underset{\text{யூரியா}}{NH_2CONH_2} \longrightarrow R\,CONH_2 + CO_2 + NH_3$$

(v) அல்க்கைல் சயனைடுவை ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடு வின் காரக் கரைசலின் உதவியால் பகுதி நீரால் பகுப்புக்கு (partial hydrolysis) உட்படுத்தினால் அமைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3CN \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{அசெட்டமைடு}}{CH_3\,CONH_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{அமோனியம் அசெட்டேட்டு}}{CH_3COONH_4}$$

(vi) ஆர்ன்ட்-ஈஸ்ட்டர்டு வினை (Arndt–Eistert reaction)

இதுவும் ஒரு பொதுத் தயாரிப்பு முறையாகும்.

அமிலஹாலைடுவை டை ஆசோ மீத்தேனுடன் வினைபுரியச் செய்தால் டை ஆசோ மெத்தில் கீட்டோன் கிடைக்கிறது. இதை சில்வர் ஆக்சைடு முன்னிலையில் அமோனியா பகுப்புக்கு (ammonolysis) உட் படுத்தினால் அமைடு கிடைக்கும்.

$$R\,COCl + 2CH_2N_2 \longrightarrow R\,CO{\cdot}CHN_2 \xrightarrow[Ag_2O]{NH_3} R\,CH_2CONH_2 + N_2$$

அசெட்டமைடுவின் சோதனைச்சாலை தயாரிப்பு :-

250 க. செ. மீ. வட்ட-அடிகுடுவை எடுத்துக் கொண்டு அதில் 50 கி. அமோனியம் அசெட்டேட்டுவையும் 50 க. செ. மீ கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலத்தையும் வைத்து நீண்ட கண்ணாடிக் குழாயுடன் கூடிய அடைப்பானை குடுவையின் வாயில் பொருத்தி மெதுவாக நான்கு மணி நேரம் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். விளைந்த நீர் வெளியேறி வினை முற்றுறு கிறது. சூடாகவிருக்கும் பொழுதே காய்ச்சி வடிக்கும் குடு வைக்கு மாற்றப்பட்டு காற்றுக் குளிர்கலத்தின் (air condenser உதவியால் காய்ச்சி வடித்து அசெட்டமைடு கிடைக்கப் பெறு கிறது. ஆல்கஹால் அல்லது பென்சீனில் திண்ம அசெட்ட மைடுவை கரைத்து பின்ன படிகமாக்கல் முறையால் தூய்மை யாக்கலாம்.

பண்புகள்

அசெட்டமைடு ஒரு நிறமற்ற படிக திண்மம். உருகுநிலை 82°C. கொதிநிலை 220°C. நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும். மணமற்றது. மாசுகள் இருப்பின் சுண்டெலி நாற்றத்தைக் கொடுக்கும். அதனுடைய நீர்க்கரைசல் லிட்மசுக்கு நடு நிலையைக் காட்டுகிறது. அமீனோ தொகுதி யானது அருகாமையிலுள்ள கார்பனைல் கார்பனுல், தனது காரத் தன்மையை இழந்து காணப்படுகிறது. அசெட்டமைடு ஒரு ஈரியல் புள்ள (amphoteric) சேர்மம். அது அமிலத்துடன் சேர்ந்து நிலையற்ற உப்புவைத் தருகிறது. உதாரணம் CH_3 $CONH_2 \cdot HCl$ (acetamide hydrochloride). மெர்குரிக் ஆக்சைடு HgO, உடன் சேர்ந்து மெர்குரி அசெட்டமைடுவைத் தருகிறது. மெர்குரிக் அசெட்டமைடுவின் வாய்பாடு $Hg\ (NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ கொதிநிலை அதிகமாகயிருப்பதற்கு காரணம் அசெட்டமைடு ஒரு இருபடியாக விருப்பதேயாகும். மேல் படிகள் (higher homoleyres) நீரில் குறைந்த அளவே கரைகின்றன. சிறிது காரத் தன்மையுடையவை. வீரிய அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நிலையற்ற உப்புக்களை உண்டாக்குகின்றன. இவை சுலபமாக நீரால் பகுக்கப்படுகின்றன, அமிடோ (amido-) தொகுதியின் ஹைட்ரஜன், மெர்குரி, சோடியம் முதலிய அணுக்களால் பதிலீடு செய்யப் படுகிறது. அமைடுகள் நீரால் பகுக்கப்பட்டு அமிலத்தையும் அமோனியாவையும் கொடுக்கின்றன. அமிலத் தால் சற்று வேகமாகவும், காரத்தால் மிக வேகமாகவும் நீராற் பகுப்புக்கு உட்படுகிறது. ஆக்சிஜன் ஏற்றும் கரணிகளுடன் அமைடுகள் வினை புரிவதில்லை. அமைடுவானது $CH_3\ CO\ NH_2$

19

$\rightleftharpoons$ $CH_3C(OH)=NH$ என்ற இயங்கு சமநிலை அமைப்பில் இருக்கிறது. அசெட்டமைடு, புரொப்பியானமைடு முதலியவை மூலக்கூறு இணக்கத்தால் இருபடியாகவிருக்கின்றன. இதற்கும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பே காரணம்.

வினைகள்

(i) நைட்ரஸ் அமிலம் அமைடுவுடன் வினைபுரிந்து நைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது.

$$R\cdot CO\,NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R\,COOH + N_2 + H_2O$$

(ii) சோடியம்-ஆல்கஹால் கலவை அல்லது லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு, அமைடுவை ஒடுக்கி அமீனாக மாற்றுகிறது.

$$R\cdot CO\,NH_2 + 4H \longrightarrow R\,CH_2NH_2 + H_2O$$

(iii) அமைடுவை, பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடு, P_2O_5, போன்ற நீர் நீக்கியுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் அல்க்கைல் சயனைடு கிடைக்கிறது.

$$R\cdot CO.NH_2 \xrightarrow{P_2O_5} RCN$$

(iv) நீர்த்த அமிலத்துடனுவது, காரத்துடனுவது சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் அமைடு நீரால் பகுக்கப் பட்டு முறையே அமிலத்தை அல்லது உப்புவை தருகிறது.

$$CH_3CONH_2+H_2O+HCl \longrightarrow CH_3COOH+NH_4Cl$$

$$CH_3CONH_2+NaOH \longrightarrow CH_3COONa+NH_3.$$

(v) புரோமின், அசெட்டமைடுவுடன் வினைபுரிந்து, அசெட்டோ புரொமைடுவை தருகிறது.

$$\underset{\text{அசெட்டமைடு}}{CH_3\,CONH_2}+Br \longrightarrow \underset{\text{அசெட்டோ புரொமைடு}}{CH_3CO\,NHBr} + HBr$$

***ஹாப்மன் வினை* (Hofmann reaction)**

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் முன்னிலையில் புரோமினுனது மேலே கூறப்பட்ட அசெட்டோ புரோமைடுவை ஒரு காரபன் அணு குறைந்த அமீனாக மாற்றுகிறது.

$$CH_3CONHBr + KOH \longrightarrow CH_3NCO + KBr + H_2O$$

அசெட்டோ புரோமைடு — மெத்தில் ஐசோசயனேட்டு

$$CH_2NCO + 2\,KOH \longrightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3$$

மெத்தில் அமீன்

வழிமுறை

படி 1. $CH_3CONHBr + OH^{\ominus} \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}^{\ominus}-Br + H_2O$

படி 2. $(CH_3{:})\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}\;({:}Br) \longrightarrow O=C=\ddot{N}-CH_3 + Br^{\ominus}$

படி 3. $O=C=\ddot{N}\;CH_3 + 2OH^{\ominus} \longrightarrow CH_3\,NH_2 + CO_3^{=}$

படி (2)ல் ஏற்படும் புரோமின் அயனி நீக்கமும் மெத்தில் தொகுதி தனது இரண்டு பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களுடன், இடம் மாறுவதும் ஒரே நேரத்தில் ஏற்படுவதாக கருதப்படு கிறது. இதை மூலக் கூறினுள்ளே ஏற்படும் கருகவர் ஹாலைடு இட நீக்கம் (nucleophilic displacement of halide) எனக் கருத லாம். புரோமினும், கார்பனைல் தொகுதியும் நைட்ரஜன் அணுவை குறை எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியுள்ளதாக ஆக்கி விட்டது. ஆகையால் இடம் மாறும் அல்க்கைல் தொகுதி நைட் ரஜனை நாடுகிறது. இது அல்க்கைல் தொகுதியின் கருகவர் தாக்குதல் எனலாம்.

13-3. (c) *யூரியா* (urea) $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH_2$.

NH_2COOH என்பது அமினோ ஃபார்மிக் அமிலத்தின் வாய் படாகும் இதை கார்பாமிக் அமிலம் (Carbamic acid) என்றும் கூறலாம். கார்பாமிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டரை யூரித்தேன் (urethane) எனக் கூறலாம். யூரித்தேன் ஒரு தூக்க மருந்தாகும். $NH_2COOC_2H_5$ என்பது அதன் வாய்பாடு.

கார்பாமிக் அமிலம் தனியாகக் கிடைப்பதில்லை. அதன் வழிப் பொருள்களே முக்கியமானவை. இவ்வமிலத்தின் அமைடு கார்பமைடு (Carbamide) அல்லது யூரியாவென அழைக்கப் படுகிறது.

1828 ஆம் ஆண்டில் வோலர் (wohler) என்பவர் முதன் முதலில் சோதனைச் சாலையில் இதைத்தொகுத்தார். இதுவே முதல் முதலில் தொகுத்த கரிம சேர்மமும் ஆகும். சிறு நீரில் (urine) 2 சதவிகிதம் யூரியா இருக்கிறது. யூரியாவின் வழிப் பொருளே யூரிக் அமிலமாகும்.

தயாரிப்பு

(i) *சிறுநீரிலிருந்து*

சிறுநீரை அடர்வித்து பிறகு நைட்ரிக் அமிலத்துடன் கலந்தால் யூரியா நைட்ரேட்டு $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது, இதை பேரியம் கார்பனேட்டு $(BaCO)_3$ உடன் வினைபுரியச் செய்தால் யூரியா வேருக்கப்படும். இதை ஆல் கஹாலில் கரைத்து பிரித்தெடுத்து, ஆல்கஹாலை பிறகு ஆவியாக்கி நீக்கி,யூரியா கிடைக்கப்பெறுகிறது.

(ii) *வோலர் முறை*

அமோனியம் சல்ஃபேட்டு கரைசலையும். பொட்டாசியம் சயனேட்டு கரைசலையும் சேர்த்து, நீர் நீங்கும் வரையில் காய்ச்சினால், 93 சதவிகிதம் யூரியாவாக மாற்றப்படுகிறது. சூடான நீரற்ற ஆல்கஹாலால் யூரியா கரைத்து பிரிக்கப்படுகிறது.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\,KOCN \longrightarrow 2NH_4OCN + K_2SO_4$$

$$NH_4OCN \longrightarrow CO(NH_2)_2$$

அமோனியம் சயனேட்டு — யூரியா

(iii) நீரற்ற அமோனியாவை அதிக அளவில் எடுத்து கார்பன்டை ஆக்சைடுவுடன் கலந்து 35 வா.ம.அவில் 130°—140°Cல் ஆட்டோ கிளேவில் (autoclave) வைத்து வினைபுரியச் செய்தால் முதலில் அமோனியம் கார்பமேட்டு தோன்றி பிறகு யூரியாவாகவும் நீராகவும் சிதைகிறது. சிதைவு 40% ஆகும்.

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 \rightleftharpoons NH_2CO \cdot NH_2 + H_2O$$

அமோனியம் கார்பமேட்டு — யூரியா

(iv) கால்சியம் கார்பைடுவை நைட்ரஜனுடன் சேர்த்து மின் உலையில் 1000°Cல் காய்ச்சினால் கால்சியம் சயனமைடு கிடைக்கிறது. இதை நீர்த்த அமிலக் கரைசலால் நீரால் பகுத்தால் யூரியா கிடைக்கிறது. இம்முறை லாபகரமானதல்ல.

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaN{\cdot}CN \xrightarrow{H_2O} H_2N{-}CO{-}NH_2$$

கால்சியம் கார்பைடு   கால்சியம் சயனமைடு

(v) கார்பனைல் குளோரைடு $COCl_2$, அல்லது கார்பானிக் அமில எஸ்ட்டரை அமோனியாவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் யூரியா கிடைக்கிறது.

$$COCl_2 + 4NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

யூரியா

$$CO(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2CONH_2 + 2C_2C_5OH$$

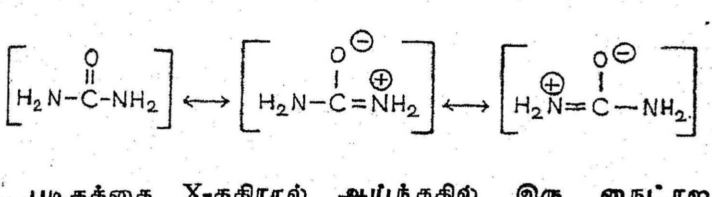
எத்தில்கார்பனேட்டு   யூரியா

பண்புகள்

யூரியா ஒரு நிறமற்ற, மணமற்ற படிக திண்மம் உருகுநிலை 132°C, நீரில் கரையும். ஈதரில் கரையாது, மெத்தனால், எத்தனால் முதலிய கரைப்பான்களில் குறைவாகவே கரையும். நீர்க்கரைசல் லிட்மசுக்கு நடுநிலையானது. ஒரு அமிலத்துவமுள்ள வீரியமற்ற காரமாகும். $k = 1{\cdot}5 \times 10^{-14}$. ஒரு மூலக்கூறு ஒரு காரத்துவமுள்ள அமிலத்துடன் சேர்ந்து உப்பைத் தருகிறது. உதாரணமாக $CO(NH_2)_2$, HNO_3 ; $[CO(NH_2)_2]_2$ $H_2C_2O_4$ முதலியவை முறையே யூரியா நைட்ரேட்டுவின் வாய்ப்பாடும், யூரியா ஆக்சலேட்டுவின் வாய்பாடும் ஆகும். வெளிமண்டலத்திலிருந்து நீராவியை சுலபமாக ஈர்க்கும் தன்மையையுடையது.

யூரியாவின் உள்ளமைப்பு

கீழே கூறப்படும் மூன்று அமைப்புகளின் உடன் இசைவு இனக் கலப்பு (resonance hybrid) எனக் கருதப்படுகிறது.



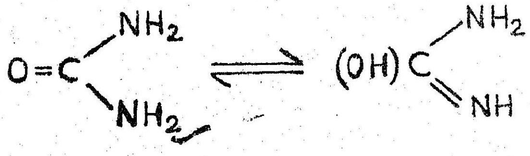
படிகத்தை X-கதிரால் ஆய்ந்ததில் இரு நைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே மாதிரி அமைந்திருக்கிறதென தெரிய வருகிறது. கார்பன்-நைட்ரஜன் பிணைப்பின் இடைதூரம் 1·33A°. இது அமினிலுள்ள C—N இடை தூரத்திற்கும்

(1·48A°) சயனேடுவிலுள்ள C—N இடைதூரத்திற்கும் (1·28A°) நடுவேயுள்ள மதிப்பாகும். இருமுனை திருப்புத் திறம் அளவைகளும் இதை வலியுறுத்துகின்றன. வீரியமுள்ள அமிலத்தைச் சேர்த்தால் அதன் ஹைட்ரஜன் அயனி முனைவு கொண்ட ஆக்சிஜனுடன் இணைந்திருப்பதைக் காணலாம்.

$$\overset{\oplus}{H_2N}=\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}-NH_2 + HCl \longrightarrow \overset{\oplus}{H_2N}=\overset{OH}{\overset{|}{C}}-NH_2$$

ஒற்றை அமைடுவான அசெட்டமைடுவை விட அதிக காரத் தன்மையையுடையது. N—அல்க்கைல் வழிப்பொருளை $R_2N-\overset{O}{\overset{||}{C}}-NH_2$ கொடுக்கிறது.

O—மெத்தில் யூரியா, $NH_2-\overset{OCH_3}{\overset{|}{C}}=NH$, வைக் கொடுப்பதால் யூரியா இயங்கு சம நிலையில் இருக்க வேண்டும். இயங்கு சம நிலைக் கூறுகள் தனியாக பிரிக்கப்படவில்லை. இயங்கு சமநிலை கீழ்வருமாறு:



பயன்கள்

பிளாஸ்டிக் செய்ய ஃபார்மால் டிஹைடுவுடன் பயன்படுகிறது. செல்லோஃபேன், ரேயான் முதலியவைகளை மிருதுவாக்கப் பயன்படுகிறது. யூரியா-பார்மால்டிஹைடு என்ற பசை பிளைவுட் (Plywood) செய்ய பயன்படுகிறது. யூரியாவில் 47% நைட்ரஜன் இருக்கிறது. எருவாகப் பயன்படுகிறது. வெரோனல் (veronal), யூரியா ஸ்டிப் அமீன் (ureastibamine) முதலிய மருந்துகளை செய்ய யூரியா பயன்படுகிறது.

வினைகள்

(i) யூரியாவை அழுத்தத்தில் நீருடன் அல்லது அமிலத்துடன் அல்லது காரத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால், நீரால் பகுக்கப்பட்டு அமோனியாவைக் கொடுக்கிறது.

$$CO(NH_2)_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + 2\ NH_3$$

(ii) யூரியாவை நைட்ரேட்டுவிலிருந்து அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் — 5°Cல் நீரை அகற்றினால் நைட்ரோ யூரியா கிடைக்கிறது. இது வெடி மருந்தாக பயன்படும். இதை மின் முறையால் ஒடுக்கினால் செமிகார்பசைடு (semicarbazide) கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{நைட்ரோயூரியா}}{H_2N-CO-NH\cdot NO_2} \xrightarrow{\text{மின் ஒடுக்கம்}} \underset{\text{செமிகார்பசைடு 65\% விளைச்சல்}}{H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2}$$

(iii) *பையூரெட்வினை* (Biuret reaction)

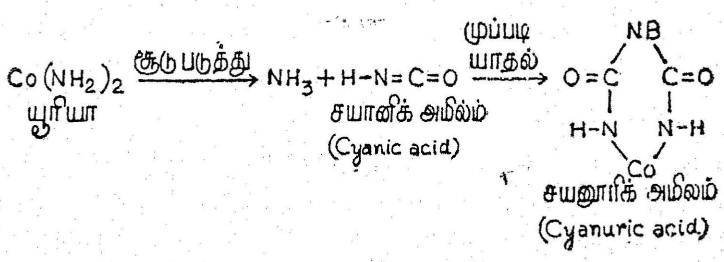
யூரியாவை மெதுவாக சூடுபடுத்தினால் உருகி 150°C—160°C வெப்ப நிலையில் திடீரென திண்மமாகிறது. இப்பொழுது பையூரெட் சேர்மமாகவும் அமோனியாவாகவும் மாறுகிறது. பையூரெட்டின் உருகுநிலை 193°C. இதன் நீர்க்கரைசலை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சேர்த்து பிறகு ஒரிரு துளிகள் காப்பர் சல்பேட்டுவின் நீர்த்த நீர்க்கரைசலை சேர்த்தால் ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இதுவே 'பையூரெட்டு பண் பரிசோதனை' (Biuret test) யாகும். இவ்வினையை —NH—CO— தொகுதியையுடைய சேர்மங்கள் யாவும் கொடுக்கின்றன.

$$\underset{\text{யூரியா}}{2\,CO(NH_2)_2} \longrightarrow \underset{\text{பையூரட்}}{NH_2CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$$

(iv) நைட்ரஸ் அமிலத்தை நீக்க யூரியா பயன்படுகிறது. யூரியா நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நைட்ரஜன், கார்பன் டை ஆக்சைடு, நீர் மூன்றையும் தருகிறது.

$$CO\,(NH_2)_2 + 2HNO_2 \longrightarrow CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

(v) யூரியாவை திடீரென அதன் உருகுநிலைக்குமேல் சூடு படுத்தினால் முதலில் சயானிக் அமிலம் தோன்றி, பலபடியாகி, சயனூரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. சயனூரிக் அமிலம் ஒருமுப்படியாகும் (trimer)



(vi) ஹைப்போகுளோரைட்டு அல்லது ஹைப்போ புரோமைட்டுவின் காரக் கரைசலை யூரியாவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் நீர், கார்பன் டை ஆக்சைடு, நைட்ரஜன் முதலியவை கிடைக்கின்றன.

$$CO(NH_2)_2 + 3\ NaClO \longrightarrow 3\ NaCl + CO_2 + 2H_2O + N_2$$

(vii) யூரியா கரைசலுடன் மெர்குரிக் நைட்ரேட்டுவின் நடுநிலைக் கரைசலைச் சேர்த்தால், வெளளை கார்சேர்மம் வீழ்படிவாகிறது. இதன் வாய்பாடு $[2\ CO(NH_2)_2 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot 3HgO]$ ஆகும். நீர்ம அமோனியா கரைசலிலுள்ள யூரியா கார உலோகத்துடன் வினைபுரிந்து. $NH_2CO\ NHNa$ சேர்மத்தையும் $CO(NHNa)_2$ சேர்மத்தையும் கொடுக்கிறது.

(viii) வலோனிக் எஸ்ட்டரும் யூரியாவும் சேர்ந்து மலோனைல் யூரியா (malonyl urea) அல்லது பார்பிட்டூரிக் அமிலத்தைக் (Barbituric acid) கொடுக்கிறது.

(ix) சோயாபீன் (soya bean) என்சைமான யூரியேஸ் (urease யூரியாவை அமோனியம் கார்பனேட்டாக நீரால் பகுக்கிறது

$$\underset{\text{யூரியா}}{CO(NH_2)_2} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{அமோனியம் கார்பனேட்டு}}{(NH_4)_2\ CO_3}$$

பண்பறி சோதனை

(i) மேலே கூறப்பட்டு பையூரெட் வினையை கொடுப்பதிலிருந்து யூரியாவை கண்டறியலாம்.

(ii) சோடியம் ஹைபோபுரோமைட்டு கரைசல் யூரியாவுடன் வினைபுரிந்து நைட்ரஜனை கொடுக்கிறது.

(iii) அடர் HNO_3 ஐ யூரியா கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் யூரியா நைட்ரேட்டு படிகம் கிடைக்கிறது. ஆக்சாலிக் அமில அடர்கரைசல் யூரியா ஆக்சலேட்டு படிகத்தை கொடுக்கிறது.

(iv) யூரியா கரைசல் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் $(NaNO_2 + HCl$ வினைபுரிந்து கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும். நைட்ரஜனையும் கொடுக்கிறது.

13—4 *எஸ்ட்டர்கள்*

பெயரிடுதல்

IUPAC முறைக்கும் சாதாரணமுறையாகும் அதிகவேறுபாடு இல்லை. ஆல்கஹால் பகுதியின் அல்க்கைல் தொகுதியின்

பெயர் முதலில் எழுதப்படுகிறது. எஸ்ட்டரின் அமிலப்பகுதியில் (—க் அமிலம்') (ic acid) என்பதற்கு பதில் 'ஏட்' (—ate) என்று பின்சேர்க்கப்படுகிறது. சில முக்கிய சேர்மங்களின் பெயர்கள்

$CH_3 \cdot CH_2\ COO\ C_2H_5$	$CH_3 \cdot CO—\overset{OH}{\overset{\vert}{O}}H_2COOCH_3$
IUPAC : எத்தில் புரொப்பனலேட் (ethyl propanoate)	IUPAC: மெத்தில் 3-ஹைட்ராக்சி பியூட்டனவேட் Methyl 3-hydroxy butanoate)
சாதாரண பெயர் எத்தில் புரொப்பியானேட்டு (Ethyl propionate)	சாதாரண பெயர் மெத்தில் β-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரேட்டு (Methyl β-hydroxy butyrate)

ஐசோமெரிசம்

(i) அல்க்கைல் தொகுதிக்குள்ளேயே ஐசோமெரிசம் இருக்கலாம். உதாரணமாக எத்தில் பியூட்டிரேட்டும் எத்தில் ஐசோ பியூட்டிரேட்டும் ஐசோமர்கள் ஆல்கஹால் தொகுதிக்குள்ளேயும் ஐசோமெரிசம் இருக்கலாம். உதாரணமாக புரொப்பைல் அசெட்டேட்டும், ஐசோபுரொப்பைல் அசெட்டேட்டும். ஐசோமர்கள் ஆகும்.

(ii) அமிலப் பகுதியின் அல்க்கைல் தொகுதியும், ஆல்கஹாலும் வெவ்வேருகவிருந்து ஐசோமர்களை கொடுக்கலாம், எடுத்துக் காட்டாக புரொப்பைல் அசெட்டேட்டு $CH_3COOC_3H_7$ பியூட்டைல் ஃபார்மேட்டு $HCOOC_4H_9$ உடன் ஐசோமராகவிருக்கிறது.

(iii) எஸ்ட்டர்களும் கொழுப்பு அமிலமும் ஐசோமராக இருக்கின்றன. உதாரணமாக மெத்தில் அசெட்டெட்டு, CH_3COOCH_3, புரொப்பியானிக் அமிலத்துடன் CH_3-$CH_2 \cdot COOH$, ஐசோமராகவிருக்கிறது.

13—4 (a) *எஸ்டர்கள் தயாரிப்பு*

(i) அல்க்கைல் அயோடைடுவை கொழுப்பு அமிலத்தின் சில்வர் உப்புவுடன் நீரற்ற நிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் எஸ்ட்டர்கள் கிடைக்கின்றன.

$$R\ COOAg + C_2H_5I \longrightarrow \underset{\text{எஸ்ட்டர்}}{R\ COOC_2H_5} + AgI.$$

(ii) அமில குளோரைடுவை ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது. நீரிலிகளும் இம்மாதிரியே வினைபுரிகிறது உடன் விளையும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை நீக்க, கலவையை நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன், குலுக்கவேண்டும்.

$$RCOCl + R_1HO \longrightarrow RCOOR_1 + HCl$$

அமில குளோரைடு ஆல்கஹால் எஸ்ட்டர்

(iii) மஞ்சள் வாயுவான டை ஆசோமீத்தேனின் ஈதர்கரைசலுடன் அமிலத்தை அறை வெப்பநிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் மெத்தில் எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது.

$$RCOOH + CH_2N_2 \longrightarrow RCOOCH_3 + N_2$$

டை ஆசோ
மீத்தேன்

(iv) கீட்டீன்கள் (ketenes) ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து எஸ்ட்டர்களை கொடுக்கின்றன. (α-குளோரோ அமில குளோரைடுவை சின்க்கின் உதவியால் ஒடுக்கினால் கீட்டீன் கிடைக்கிறது.

$$RCHClCOCl + Zn \longrightarrow RCH=CO + ZnCl_2$$

கீட்டீன்

$$RCH=CO + R^1OH \longrightarrow RCH_2COOR^1$$

கீட்டீன் எஸ்ட்டர்

(v) ஆல்கஹாலையும் அமிலத்தையும், அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலம் அல்லது நீரமற்ற ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவின் முன்னிலையில், சூடுபடுத்தினால் எஸ்டர் கிடைக்கிறது.

$$RCOOH + R^1OH \rightleftharpoons RCOOR^1 + H_2O.$$

சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை அல்லது ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவை நீர் நீக்கியாக பயன்படுத்தினால் மேலே கூறப்பட்ட மீள்வினை முற்றிலும் இடமிருந்து வலம் செல்லுகிறது, நீர் நீக்கியை பயன்படுத்தாவிடில் மீள் வினையாகவிருப்பதால் 66·7% மாத்திரமே எஸ்ட்டராக மாறும். கனிம அலமும், வெப்பமும் வினைவேக மாற்றியாக பயன்படிகின்றன. அதிக ஆல்கஹாலை பயன்படுத்தினால் சமநிலை இடமிருந்து வலம் செலல ஏதுவாகும். எஸ்டர் ஆவதில் வினைவிலைவு (activity) ஓரிணை ஆல்கஹாலில்

அதிகமாகவும், ஈரிணை ஆல்கஹாலில் சற்று குறைவாகவும், மூவிணை ஆல்கஹாலில் மிகக் குறைவாகவும் தென்படுகிறது. ஏனெனில் மூவிணை ஆல்கஹாலில் O—H

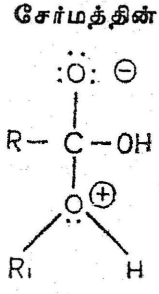
ஓரிணை ஆல்கஹால் > ஈரிணை ஆல்கஹால் > மூவிணை ஆல் கஹால் பிணைப்பு பலமுள்ளது, ஹைட்ரஜன் அயனியை சுலபமாக பிரிக்க முடியாது.

வழிமுறை

1938ஆம் ஆண்டில் ஐ-ராபர்ட்ஸ் (I Roberts) என்பவரும் எச். சி. யுரே (H. C. Urey) என்பவரும் பென்சாயிக் அமிலத்திற்கும் மெத்தில் ஆல்கஹாலுக்கும் நடைபெறும் எஸ்டராதல்வினையை ஆய்ந்தார்கள். ஆல்கஹாலிலுள் ஆக்சிஜன் அணு 18O ஆக எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டது, வினை புரிந்த பிறகு கிடைத்த எஸ்டரில் 18O இருந்தது, விளைந்த நீரில் இல்லை. இதிலிருந்து ஆல்கஹாலின் —OH தொகுதியின் ஆக்சிஜன் எஸ்டரில் இருக்கிறதென்றும், அமிலத்திலுள்ள —OH தொகுதியின் ஆக்சிஜன் எஸ்டருடன் விளைந்த நீரில் இருக்கிறதென்றும் புலனாகிறது.

$$C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH+CH_3{}^{18}OH \longrightarrow C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-{}^{18}OCH_3+H_2O$$

எஸ்டரை விளைவிக்கும்பொழுது இடைநிலை சேர்மம் (transition state) தோன்றுகிறதாவென்பது, எத்தில் பென்சவேட்டை (ethyl penzoate) நீரால் பகுத்து அறியப்பட்டது. இப்பகுப்பு, எஸ்டராதலுக்கு தலை கீழானவினை. இவ்வினையில் இடைநிலை சேர்மம் தோன்றுகிறதென்பதை 1951ஆம் ஆண்டில் எம். எல். பெண்டர் (M. L. Bender) என்பவர் உறுதிப்படுத்தினர். இடைநிலை சேர்மத்தின் வாய்பாடு.



13-4 (b) *எஸ்டரின் பண்பும் பயனும்*

அனேக எஸ்டர்கள் பழங்களையொத்த மணமுடையவை. நிறமற்ற நடுநிலையுள்ள நீர்மங்கள் அல்லது திண்மங்களாகும்.

வாசனை திரவமாக பெரிதும் பயன்படுகின்றன. எத்தில் அசெட்டேட்டு ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 79·5°C. அடர்த்தி 0·91 எத்தில் பியூட்டிரேட்டு அன்னாசிப் பழ வாசனையுடையது, எஸ்ருடர்கள் நீரைவிட இலேசானவை நீரில் அதிகமாக கரையாது. ஈதரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையும் மெத்தில் எஸ்ட்டர்கள் அதே அமிலத்தின் எத்தில் எஸ்ட்டர்களைவிட அதிக உருகுநிலை உடையவை. எத்தில் அசெட்டேட்டு, பியூட்டைல் அசெட்டேட்டு, அமைல் அசெட்டேட்டு முதலியவை கொல்லோடியன் (collodion), செல்லுலாய்டு (celluloid) முதலியவைகளை கரைக்கும் கரைப்பானுகவிருக்கின்றன. செல்லுலோஸ் அசெட்டேட்டு பாலிமெத்தில் மெத்தாக்ரிலேட்டு பாலிவயனைல் அசெட்டேட்டு முதலியவை பிளாஸ்டிக்குகளாகும். எஸ்ட்டர்கள் ஈதரைவிட அதிக வினை வலிவுள்ளவை. அமில அன்ஹைறட்ரைடுகளை (அமில நீரிலிகள்) விட குறைவினைவலிவுடையவை·

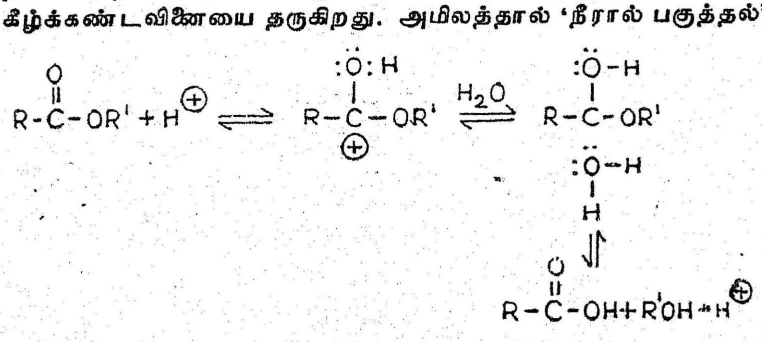
13—4 (c)—*வினைகள் :*

(i) *நீரால் பகுப்பு* (hydrolysis)

அமிலத்தின் உதவியால் நீரால்பகுத்தால் கார்பாக்சிலிக் அமிலமும், ஆல்கஹாலும் கிடைக்கும். இது ஒரு மீள் (reversible) வினை.

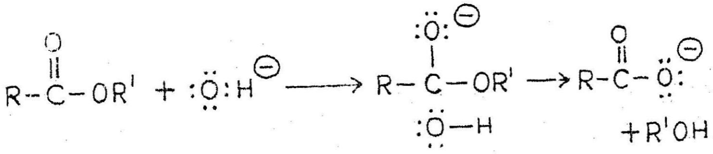
$$RCOOR^1 + H_2O \underset{}{\overset{H^\oplus}{\rightleftharpoons}} R\,COOH + R^1OH$$

கார்பனைல் கார்பன் எஸ்ட்டரில் குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையை (electrophilic character) உடையது. வினைவேக மாற்றியான ஹைட்ரஜன் அயனி முதலில் ஆக்சிஜன் அணுவுடன் சேர்வதால் பக்கத்திலுள்ள கார்பனைல் கார்பனின் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மை அதிகரிக்கிறது. இதனுல் குறை கருகவர் தன்மையுள்ள நீரில் ஆக்சிஜன் கார்பனைல் கார்பனைதாக்கி கீழ்க்கண்ட வினையை தருகிறது. அமிலத்தால் 'நீரால் பகுத்தல்'



எஸ்ட்டர் ஆக்கல் முறைக்கு நேர் எதிரானது. ஒவ்வொரு படியும் அம்மாதிரியே இருப்பதால் இதை நுண் மீள் தன்மை (microscopic reversibility) என்பர்.

காரத்தினால் நீரால்பகுப்புக்கு உட்படுத்துவது மீள் வினையல்ல, முன்னோக்கு வினையேயாகும். கருகவர் தன்மையை தம்மிடத்தேயுள்ள ஹைடராக்சிலேட்டு அயனி உடன் இசைவினால் நிலையுள்ளதாகையால் வினை இடமிருந்து வலம் முழுவதுமாகச் செல்லுகிறது.



(ii) *அம்மோனியாவால் பகுப்பு* (Ammonolysis)

எஸ்ட்டர் அமோனியா வாயு அல்லது அடர்ந்த அமோனியாவின் நீர் அல்லது ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து, அமைடுவையும் ஆல்கஹாலையும் தருகிறது.

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 \rightleftharpoons CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

எத்தில் அசெட்டேட்டு — அசெட்டமைடு — எத்தில் ஆல்கஹால்

(lii) *ஆல்கஹால் பகுப்பு* (Alcoholysis)

எஸ்டர் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து தன்னுடன் சேர்ந்திருக்கும் ஆல்கஹாலை வெளியிலிருக்கும் ஆல்கஹாலுக்காக மாற்றிக் கொள்கிறது. இவ்வினைக்கு காரம், கனிம அமிலம், சோடியம் எத்தாக்சைடு முதலியவைகளில் ஒன்று வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுகிறது.

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + C_2H_5OH$$

எத்தில் அசெட்டேட்டு — மெத்தில் ஆல்கஹால் — மெத்தில் அசெட்டேட்டு — எத்தில் ஆல்கஹால்

(iv) *போவால்ட்டு பிளான்க் முறை* (Bouveault-Blanc method)

எஸ்ட்டரை (அல்லது ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனை) சோடியம்—தனி ஆல்கஹாலுடன் சேர்த்து ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தினால் ஆல்கஹால் கிடைக்கின்றன. மெத்தில்

லாரேட்டுவை இவ்வினைக்கு உட்படுத்தினுல் மெத்தில் ஆல்க ஹாலும், லாரைல் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கின்றன. தனி அமிலத்தை இம்மாதிரி ஒடுக்கமுடியாது.

$$C_{11}H_{23}COOCH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH+Na} C_{12}H_{25}OH+CN_3OH$$

மெத்தில்லாரேட்டு (methyllaurate) — லாரைல் ஆல்கஹால் (Lauryl aleohol)

குறிப்பு:-NaH, லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு $LiAlH_4$, அதி அழுத்தஹைட்ரஜன் முதலியவைகளை, எஸ்ட்டரை ஆல்க ஹாலாக ஒடுக்க பயன்படுத்தலாம்.

13—5. கனிம அமில எஸ்ட்டர்கள்

எத்தில் ஹைட்ரஜன்'சல்ஃபேட்டு (ethyl hydrogen sulphate) $C_2H_5HSO_4$

எத்தில் ஆல்கஹாலையும் அடர்சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்தையும் சமகன அளவில் எடுத்துக் கொண்டு சுமார் ஒருமணி நேரம் நீர்த்தொட்டியின் மேல் வைத்து காய்ச்சி எடுத்து பேரியம் கார் பனேட்டு, $BaCO_3$ டன் சேர்க்கப்படுகிறது. தேவைக்கு மேலான சல்ஃப்பூரிக் அமிலம் பேரியம் சல்ஃபேட்டு வீழ்படிவாக கீழே தங்கிவிடுகிறது. கரைசலிருப்பது எத்தில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃ பேட்டுவின் பேரியம் உப்பாகும். வடிகட்டி பிரித்தெடுத்து வடி நீருடன் தேவையான அளவு நீர்த்த சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து குறையழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் ஆல்கஹாலும் நீரும் வடி நீரில் கிடைக்கும் வாலையில் தங்குவது எத்தில் ஹைடரஜன் சல்ஃபேட்டாகும்.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5HSO_4+H_2O.$$

இது புளிப்பு ருசியுள்ளது. பைசல்ஃபேட்டுகளைப் போன்று அமிலத்தன்மையையுடையது. கொதிக்கும் நீரால் சிதைகிறது. நீரும் ஆல்கஹாலும் சல்ஃப்பூரிக் அமிலமும் அதனுடன் வினை புரிந்து முறையே ஆல்கஹாலையும் ஈதரையும் எத்திலீனையும் கொடுக்கின்றன.

$$C_2H_5HSO_5+H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH+H_2SO_4$$

$$C_2H_5SO_4+C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_2OC_5H_5+H_2SO_4$$

ஈதர்

$$C_2H_5HSO_4+N_2SO_4 \longrightarrow C_2H_4+2H_2SO_4$$

டை ஏத்தில் சல்ஃபேட்டு (Dieithyl sulphate), $(C_2H_5)_2SO_4$

கரிம சேர்மங்களில் எத்தில் C_2H_5—தொகுதியை புகுத்த இது பயன் படுகிறது.

(i) சில்வர் சல்ஃபேட்டுவையும், எத்தில் அயோடைடு வையும், சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் டை எத்தில் சல்பேட்டு கிடைக்கும்.

$$Ag_2SO_4 + 2\ C_2H_5\ I \longrightarrow (C_2H_5)_2\ SO_4 + 2\ AgI$$

டை எத்தில்
சல்ஃபேட்டு

(ii) குளிர்ந்த அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் வழியாக எத்திலீனை பாய்ச்சினால் டை எத்தில் சல்ஃபேட்டு கிடைக்கும்.

$$2\ CH_2H_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2SO_4$$

டை மெத்தில் சல்ஃபேட்டு, (Dimethyl sulphate) $(CH_3)_2SO_4$

கரிம சேர்மங்களில் மெத்தில் தொகுதியை புகுத்த இது கரணியாக பயன்படுத்தப் படுகிறது.

(i) மெத்தனாலையும், சல்ஃபர் டிரை ஆக்சைடு SO_3, வையும் குறைவெப்ப நிலையில் வினை புரியச் செய்தால் டை மெத்தில் சல்ஃபேட்டு கிடைக்கிறது.

$$2\ CH_3OH + 2\ SO_3 \longrightarrow (CH_3)_2SO_4 + H_2SO_4$$

(ii) 0°C வெப்ப நிலையில் குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலமும் மெத்தில் ஆல்கஹாலும் வினைபுரிந்து டை மெத்தில் சல்ஃபேட்டுவைக் கொடுக்கின்றன. குறை அழுத்ததில் காய்ச்சி வடித்து டை மெத்தில் சல்ஃபேட்டு பிரிக்கப்படுகிறது.

$$ClSO_3H + CH_3OH \longrightarrow CH_3\ HSO_4 + HCl$$

குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலம் — மெத்தில் ஹைடிரஜன் சல்ஃபேட்டு

$$2\ CH_3HSO_4 \longrightarrow (CH_3)_2\ SO_4 + H_2SO_4.$$

டை மெத்தில் சல்ஃபேட்டு ஒரு மணமற்ற பளுவான நீர்மம். விஷத் தன்மையுள்ளது. கொதிநிலை 188°C.—NH_2, —OH அல்லது > NH தொகுதிகளுடன் காரத்தின் முன்னிலை

யில் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை பதிலீடுசெய்து மெத்தில் பதிலீட்டுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

எத்தில் நைட்ரேட்டு, (Ethyl nitrate) $C_2H_5NO_3$.

நைட்ரிக் அமிலமும் எத்தில் ஆல்கஹாலும் வினைபுரிந்து இச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றன. எத்தில் நைட்ரேட்டு விளையும் பொழுது, சிறிது ஆல்கஹால் ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைகிறது. அது பொழுது நைட்ரிக் அமிலம் நைட்ரஸ் அமிலமாக ஒடுக்கப் படுகிறது. நைட்ரஸ் அமிலத்தை நீக்க யூரியா பயன்படுத்தப் படுகிறது. வினை முடிந்த பிறகு ஆல்கஹால்-நைட்ரிக் அமிலக் கலவை மெதுவாக நீர்த் தொட்டியின் மேல் வைத்து காய்ச்சி வடிக்கப் படுகிறது. எத்தில் நைட்ரேட்டு வெடிக்கும் தன்மையை உடையது. அது ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 86°C. நீரை விட கனமானது. நீரில் கரையாது. பழத்தின் மணமுடையது டின்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமில கலவையால் ஒடுக்கினால் எத்தில் ஆல்கஹாலும் ஹைட்ராக்சில் அமீனும் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5NO_3 + 6H \longrightarrow C_2H_5OH + NH_2OH\ H_2O$$

எத்தில் நைட்ரைட்டு (Ethyl nitrite) $C_2H_5{\cdot}O{\cdot}NO$

பொட்டாசியம் நைட்ரைட்டு நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையை ஆல்கஹாலுடன் குறை வெப்ப நிலையில் வினை புரியச் செய்து, சற்று சூடான நீர்த் தொட்டியின் மேல் வைத்து காய்ச்சி வடித்துப் பெறப்படுகிறது. குளிர்கலமும், பனிக்கட்டி நீரால் சூழப்பட்டிருக்க வேண்டும்.

$$C_2H_5OH - HNO_2 \longrightarrow C_2H_5\ O{\cdot}NO + H_2O$$

எஸ்ட்டரின் கொதிநிலை 16°C. ஆப்பிள் மணமுடையது. பொட்டாசியம் கார்பனேட்டுவால் நீர் நீக்கப் படுகிறது. நைட்டரின் இனிய சாராயம் (Sweet spirit of nitre) என்பது ஆல்கஹால், எத்தில் நைட்ரைட்டு, அசெட்டிக் அமிலம், எத்தில் அசெட்டேட்டு முதலியவைகளின் கலவையாகும். அமைல் நைட்ரைட்டு, ஐசோ அமைல் நைட்ரைட்டு, முதலியவை மேலே கூறிய முறையிலேயே தயாரிக்கப் படுகின்றன. இவை மருந்தாக பயன் படுகின்றன. அமைல் நைட்ரைட்டு இருதயத்தை ஊக்குவிக்கவும், ஐசோ அமைல் நைட்ரைட்டு, அஸ்த்துமா நோயிலும் பயன்படுகிறது.

13-6. *நைட்ரோ பாரஃபின்கள்* (nitro paraffins), $R.NO_2$

இது அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுவின் ஐசோமர் ஆகும். பாரஃபினிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கு பதிலாக $-NO_2$ தொகுதி பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கிறது

நைட்ரோமீத்தேன், CH_3NO_2

(i) இதன் அமைப்பு $CH_3-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}=O$. மெத்தில் அயோடைடுவை திண்ம சில்வர் நைட்ரைட்டுவுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினுல் நைட்ரோமீத்தேன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3I + AgNO_2 \longrightarrow CH_3NO_2 + AgI$$

(ii) சோடியம் நைட்ரைட்டு கரைசலையும், சோடியம் மானே குளோரோ அசெட்டேட்டு கரைசலையும் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினுல் நைட்ரோமீத்தேனும் கார்பன் டை ஆக்சைடுவும் கிடைக்கின்றன. நைட்ரோ அசெட்டிக் அமிலம் இடைநிலை சேர்மமாகவிருக்கும் எனத் தெரிகிறது.

$$ClCH_2COONa + NaNO_2 \longrightarrow NaCl + \underset{\text{சோடியம் நைட்ரோ அசெட்டேட்டு}}{CH_2(NO_2)COONa}$$

$$CH_2(NO_2)COONa + H_2O \longrightarrow \underset{\text{நைட்ரோ மீத்தேன்}}{CH_3NO_2} + NaHCO_3$$

(iii) *ஆவி நிலைமை நைட்ரோதொகுதி ஏற்றம்* (Vapour phase nitration)

புரொப்பேனையும் நைட்ரிக் அமிலத்தையும் ஆவி நிலைக்குக் கொண்டுவந்து 400—500°Cல் வினைபுரியச் செய்தால் நைட்ரோ மீத்தேன், நைட்ரோ புரொப்பேன் முதலியவை கிடைக்கின்றன. இவைகளை பின்னக் காய்ச்சிவடித்தல் மூலம் பிரிக்கலாம்.

நைட்ரோ ஈத்தேன் (Nitro ethane), $C_2H_5NO_2$

அல்க்கைல் அயோடைடுவை சில்வர் நைட்ரைட்டு தவிர மற்ற உலோக நைட்ரைட்டுகளுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுதான் கிடைக்கிறது. நைட்ரோ பாரஃபின் கிடைப்பதில்லை.

(i) எத்தில் அயோடைடு சில்வர் நைட்ரைட்டுவுடன் வினைபுரிந்து நைட்ரைட்டுவையும் சம அளவில் கொடுக்கிறது. அதிக கார்பன் அணுக்களுள்ள அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன் சில்வர் நைட்ரைட்டு வினை புரிந்தால் அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுவே அதிக அளவில் கிடைக்கிறது.

$$2\,C_2H_5I + 2\,AgNO_2 \longrightarrow 2\,AgI + C_2H_5NO_2 + C_2H_5ONO$$

நைட்ரோ ஈத்தேன் — எத்தில் நைட்ரைட்டு

பண்புகள்

நைட்ரோமீத்தேனும் (கொதிநிலை 101°C), நைட்ரோ ஈத்தேனும் (கொதிநிலை 114°C) நறுமணமுள்ள, நிறமற்ற, தீப்பற்றிக்கொள்ளும் நீர்மங்கள். நீரில் கரையாதவை. நைட்ரோ பாரஃபினின் கொதிநிலை அதன் ஐசோமர் நைட்ரைட்டுவின் கொதிநிலையை விட அதிகமானது. நைட்ரோ பாரஃபினையும், அல்க்கைல் நைட்ரைட்டையும் சுலபமாக பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையால் பிரிக்கலாம்.

அல்க்கைல் நைட்ரைட்டிற்கும், நைட்ரோ பாரஃபினுக்கும் உள்ள வேறுபாடுகள் :

(i) நைட்ரோ பாரஃபினின் கொதிநிலை அதன் ஐசோமர் நைட்ரைட்டின் கொதிநிலையை விட அதிகம்.

(ii) நைட்ரோ பாரஃபின், காரக் கரைசலில் கரைந்து உப்பைத் தருகிறது. அல்க்கைல் நைட்ரைட்டு காரக் கரைசலால் நீரால் பகுக்கப்பட்டு ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.

$$C_2H_5NO_2 + KOH \longrightarrow C_2H_4KNO_2 + H_2O$$

நைட்ரோ ஈத்தேன் — பொட்டாசியம் நைட்ரோ ஈத்தேன்

$$C_2H_5ONO + KOH \longrightarrow C_2H_5OH + KNO_2$$

எத்தில் நைட்ரைட்டு

(iii) நைட்ரோ பாரஃபின், டின்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கப்பட்டு அமீனைக் கொடுக்கிறது. அல்க்கைல் நைட்ரைடை ஒடுக்கினால் ஆல்கஹாலையும் ஹைட்ராக்சில் அமீனையும் தருகிறது.

$$C_2H_5NO_2 + 6H \longrightarrow C_2H_5NH_2 + 2H_2O$$

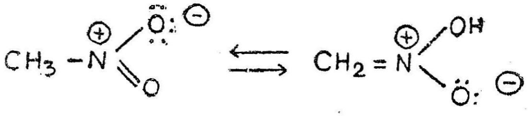
நைட்ரோ ஈத்தேன்

$$C_2H_5ONO + 4H \longrightarrow C_2H_5OH + NH_2OH$$

எத்தில் நைட்ரைட்டு — எத்தில் ஆல்கஹால் — ஹைட்ராக்சில் அமீன்

நைட்ரோ பாரஃபினின் உள்ளமைப்பு:

(ii) வினையையும் (iii) வினையையும் விளக்க, நைட்ரோ பாரஃபின் இரண்டு இயங்கு சமநிலை (Tautomeric) அமைப்புகளிலிருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது. அவைகளாவன



நைட்ரோ உருவம் (Nitro form) ஆசி உருவம் (Aci form)

ஆசி உருவங்களிடையே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்பட முடியுமாதலால் (i)ல் கூறியபடி நைட்ரோ பாரஃபின் அதிக கொதிநிலையுடையதாகவுள்ளது. ஆசி உருவம் உப்புகளைக் கொடுப்பதால், நைட்ரோ மீத்தேன் போன்ற மூலக்கூறினுள் மாற்றம் ஏற்படும் சேர்மத்தைப் போலி அமிலங்கள் (Pseudo acids) என்று கூறுவர்.

மூவிணை நைட்ரோ பாரஃபின்களில் நைட்ரஜனுக்கு அருகிலுள்ள கார்பனுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைக்கப்பட்டில்லாததால் இயங்கு சமநிலையில் இருப்பதில்லை.

ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை நைட்ரோ பாரஃபின்களின் வினைகளில் வேறுபாடு:

ஓரிணை நைட்ரோ பாரஃபின் சோடியம் நைட்ரைட்டு—நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கலவையுடன் வினை புரிந்து நைட்ராலிக் அமிலமென்ற நீல நிற நைட்ரோசோ சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இது காரக் கரைசலுடன் கரைந்து சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$R\cdot CH_2NO_2 + HNO_2 \longrightarrow \underset{\text{நீல நிறம்}}{R\overset{\overset{NO}{|}}{C}H-NO_2}$$

$$\xrightarrow{NaOH} \underset{\text{சிவப்பு நிறம்}}{\left[R-\overset{\overset{NO}{\|}}{C}-NO_2\right]^-} Na^+$$

ஈரிணை நைட்ரோ பாரஃபின் சோடியம் நைட்ரைட்டு—நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கலவையுடன் வினை புரிந்து

நைட்ரோசோ வழிப் பொருளைக் கொடுக்கிறது. இதற்கு சியோடோ-நைட்ரால் (Pseudonitrol) என்ற மற்றொரு பெயரும் உண்டு. இது நீல நிறமுடையது. ஆனால் காரக் கரைசலில் கரையாது.

$$R_2CHNO_2 + HNO_2 \longrightarrow R_2C(NO)-NO_2 + H_2O$$

ஈரிணை நைட்ரோ பாரஃபின் — சியோடோ நைட்ரால்

மூவிணை நைட்ரோ பாரஃபின் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதில்லையாதலால் நிறத்தில் மாறுதலில்லை.

13-7. *மெழுகுகள்* (Waxes)

மெழுகுகள் R COO R′ என்ற எஸ்ட்டர் வகையைச் சேர்ந்தவை. Rம் R′ம் மிகப் பெரியவை. மெழுகை நீரால் பகுத்தால் பதினாறிலிருந்து முப்பது கார்பன் வரையிலுள்ள ஆல்கஹாலும் அமிலமும் கிடைக்கின்றன. மெழுகுகளின் நீரால் பகுப்பால் பொதுவாகக் கிடைக்கும் அமிலங்களும் ஆல்கஹால்களும் கீழ் வருமாறு :-

பால்மிடிக் அமிலம் (Palmitic acid) $C_{15}H_{31}COOH$

சிரோட்டிக் அமிலம் (Cerotic acid) $C_{25}H_{51}COOH$

மெலிசிக் அமிலம் (Melissic acid) $C_{30}H_{61}COOH$

சிட்டைல் ஆல்கஹால் (Cetyl alcohol) $C_{16}H_{33}OH$

சீரைல் ஆல்கஹால் (Ceryl alcohol) $C_{26}H_{53}OH$

மெலிசைல்(அல்லது மெரிசைல்) ஆல்கஹால் (Melissyl alcohol) $C_{31}H_{63}OH$

அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய கொழுப்பு அமிலத்தின் உப்புகளின் பெயர் சோப்பாகும். ஆகையால் மெழுகைக் காரக் கரைசலால், நீரால் பகுத்தால் ஆல்கஹாலையும் சோப்பையும் கொடுக்கிறது.

தேன்மெழுகு (Bees wax)

பெரும்பாலும் மெரிசைல் பால்மிடேட்டு, $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$, தனி சிரோட்டிக் அமிலம், ஆல்கஹால்கள், பிற எஸ்ட்டர்கள், ஹைட்ரோ கார்பன்கள் முதலியவை கலந்த கலவை

யாகும். இது பாலிஷ், லித்தோ-மை, நீர் ஒட்டாத மேல் பூச்சு முதலியவைகளுக்குப் பயன்படுகிறது.

ஸ்பெர்மசெட்டி மெழுகு (Spermaceti wax)

இது பெரும்பாலும் சிட்டைல் பார்மிடேட்டை, $C_{15}H_{31}COO$ $C_{16}H_{33}$, யுடையது. ஸ்பெர்ம் திமிங்கலம் (sperm whale) பிராணி யின் தலைப் பொந்திலிருந்து எடுக்கப்படுகிறது.

லானோலின் (Lanolin)

ஆட்டு உரோமத்தில் 10—50% வரை எண்ணெய் இருக்கிறது. இவ்வெண்ணெய் மெழுகு வகையைச் சேர்ந்தது. கொலஸ்ட்டரால் (Cholesterol) என்ற ஆல்கஹாலின் எஸ்ட்டர்கள் இவை. இந்த எஸ்ட்டரில் ஈடுபட்டிருக்கும் கொழுப்பு-அமிலங்கள் வாலாரிக் அமிலத்திலிருந்து பால்மிட்டிக் அமிலம் வரையிலாகும். நீருடனும் எண்ணெயுடனும் பால்மத்தைக் (emulsion) கொடுக்கிறது. இதனால் மருந்து செய்யப் பயன்படுகிறது.

13-8. *எண்ணெயும் கொழுப்பும்* (Oils and Fats)

இயற்கையில் மூன்று விதமான எண்ணெய்ப் பொருள்கள் கிடைக்கின்றன. ஒன்று கனிம எண்ணெய் (mineral oil). இது கிரோசின், பெட்ரோல் முதலியவைகளையுடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள். அடுத்தது எசென்ஸ் எண்ணெய் (essential oil). இது மிகவும் சுலபமாக ஆவியாக மாறும். நறுமணமுள்ளது. லெமன் எண்ணெய், கிராம்பு எண்ணெய், டர்பென்ட்டைன் முதலியன. இவை அரோமேட்டிக் அல்லது அலிவளையச் (alicyclic) சேர்மங்கள்.

நாம் இங்கு எடுத்துக் கொள்ள வேண்டியது நிலைத்த கொழுப்புகளும் எண்ணெய்களும் (fixed fats and oil) ஆகும். இவ்வகை கொழுப்புகள், எண்ணெய்கள், மெழுகுகள் முதலியவைகளைச் சேர்த்து லிபிட் (lipids) என்றும் கூறுவதுண்டு. கொழுப்புகளும் எண்ணெய்களும் தாவரங்களிலிருந்தும், *பிராணிகளிடமிருந்தும் கிடைக்கப்பெறுகின்றன. இவை அதிக கார்பன் அணுக்களுடைய கார்பாக்சி அமிலங்களின் கிளிசரைடுகளாகும்.* பெரும்பாலும் இவ்வமிலங்கள் ஒலியிக், ஸ்டீயரிக், பால்மிடிக் அமிலங்கள் போன்று இரட்டைப்படை கார்பன் அணுக்களை உடையனவாகும். சுலபமாக ஆவியாகாது. உருகுநிலை 20°Cக்கு மேலிருந்தால் கொழுப்பென்றும், அதற்குக் கீழிருந்தால் எண்ணெய் என்றும் கூறுவர். அனேக

கொழுப்புகளும் எண்ணெய்களும் பல டிரைகிளிசரைடுகளின் கலவைகளேயாகும்.

தாவர எண்ணெய் விதைகளிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படு கிறது. நன்ருகத் தூளாக்கி அழுத்திப் பிழிந்து எடுக்கலாம். அல்லது கார்பன்டெட்ராகுளோரைடு பென்சீன் போன்ற கரைப்பான்களால் சாறு இறக்கல் (extraction) முறையால் பெற லாம். மிருகக் கொழுப்பு மிருகத்தின் கல்லீரல், மூத்திரக் காய் முதலிய விடங்களிலிருந்து வெட்டி எடுத்துக் கொதிநீராவியால் (steam) தூய்மையாக்கப்படுகிறது.

13·8 (a) *பண்புகள்*

எண்ணெய்களும் கொழுப்பும் நடுநிலையுள்ளவை. நீரை விட இலேசானவை. நீரில் கரையாது. பென்சீன், அசெட் டோன், ஈதர், கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு முதலிய கரைப் பான்களில் கரையும். தெவிட்டிய கொழுப்பு அமிலத்தின் கிளி சரைடுகள் பெரும்பாலும் திண்மங்கள். அடைபடாத கொழுப்பு அமிலத்தின் கிளிசரைடுகள் நீர்மங்கள். எண்ணெய்களை அதிக மாகச் சூடுபடுத்திஞல் சிதைவிஞல் அக்ரோலின் ஆவி வெளி வருவதைக் காணலாம். ஆளிவிதை எண்ணெய் (linseed oil) அடைபடாத அமிலத்தின் கிளிசரைடுகளையுடையது, வளி மண் டலத்திலிருந்து ஆக்சிஜனை எடுத்துக் கொண்டு கடினமாகி விடு கிறது. எண்ணெய் அதிகநாள் காற்று வெளிச்சத்தில் வைத் திருந்தால் சீண்டல் (rancid) நாற்றத்தைக் கொடுக்கிறது. இது அடைபடாத கிளிசரைடுகள், பர் ஆக்சைடுகளைத் தோற்று வித்துப் பிறகு ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன், அமிலம் முதலியவை களாகச் சிதைவதே காரணம். ஹைட்ரோகுவிஞேன் (hydro-quinone) இதைத் தடுக்கிறது. புது எண்ணெயில் தோன்றும் மணம் அதில் கரைந்திருக்கும் மாசுகளாலானது.

கொழுப்பு, எண்ணெய் முதலியவைகளை நீராற் பகுத்தல்

இதை சோப்பு ஆக்குதல் (saponification) என்ற பெயரால் அழைப்பதுண்டு. நீராற் பகுப்புக்குப் பயன்படும் முறை களாவன :

(i) கொழுப்பை, நீருடன் அதிக அழுத்தத்தில், 140–150°C வெப்பநிலையில், மெக்னீசியா அல்லது சின்க் ஆக்சைடு முன் னிலையில், வினைபுரியச் செய்தால், சோப்பு ஆக்குதல் நடை பெறுகிறது.

(ii) கொழுப்பை மிகவும் நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் பால்மமாக்கிக் கொண்டு 30—40°C வெப்பநிலையில் ஆமணக்

கெண்ணெயிலுள்ள லிப்பேஸ் (lipase) என்ற என்சைமை சேர்த்து 2—3 நாள்கள் வைத்திருந்தால் நீராற் பகுப்பு நடைபெறுகிறது.

(iii) அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தாலும் நீராற் பகுக்கலாம்.

(iv) கொழுப்பை மிகவும் நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் பால்மமாக்கிக் கொண்டு 100°C ல், கொழுப்பு-அரோமேட்டிக் சல்ஃபானிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் நீராற் பகுப்பு ஏற்படுகிறது. இக்கரணியை டிவிட்ச்செல் கரணி (Twitchell's reagent) என்பர்.

13-8 (b) *பகுப்பாய்வு*

எண்ணெய், கொழுப்பு பகுப்பாய்வில் முக்கியமாக நிர்ணயிப்பது அயோடின் மதிப்பு, சோப்பு ஆதல் மதிப்பு, ரீச்சர்ட்-மெய்சல் மதிப்பு முதலிய மூன்றுமாகும்.

(i) *அயோடின் மதிப்பு* (Iodine value)

இது அடைபடாத நிலையை நிர்ணயிப்பதுக்கானது. குறிப்பிட்ட அளவு எண்ணெய் அல்லது கொழுப்புடன், தெரிந்த, தேவைக்கு அதிகமான அளவு ICl (Iodine monochloride) கரைசலைச் சேர்த்துக் குலுக்கிப் பிறகு எஞ்சிய அயோடின் மானோகுளோரைடுவை கணக்கிடுதல். இதில் எண்ணெயால் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட ICl தெரியும். 100கி எண்ணெயால் உறிஞ்சப்

$$>C=C< \; + \; ICl \longrightarrow \; >CI-CCl<$$

பட்ட அயோடின் எடை (கிராம்) அவ்வெண்ணெயின் அயோடின் மதிப்பாகும்.

தேங்காயெண்ணெயின் அயோடின் மதிப்பு 10.

ஆலிவ் எண்ணெயின் அயோடின் மதிப்பு 88.

ஆளிவிதை எண்ணெயின் அயோடின் மதிப்பு 170—200.

(ii) **சோப்பு ஆதல் மதிப்பு** (Saponification value)

தெரிந்த எடையுள்ள எண்ணெயுடன், குறித்த அளவுள்ள ஆல்கஹால் கலந்த அளவறி KOH கரைசலை (standard KOH solution) சேர்த்து ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தி, பிறகு எஞ்சிய KOH கரைசலின் அளவு தரம் பார்த்தல் மூலம் அறியப்படுகிறது. ஒரு கிராம் கொழுப்பிலுள்ள அமிலத்தை நடுநிலை

யாக்கத் தேவையான பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் மில்லிகிராம் எடை சோப்பு ஆதல் மதிப்பு என்றழைக்கப்படு கிறது. கொழுப்பு அமிலத்தின் மூலக்கூறெடை குறைவாக விருந்தால் சோப்பு ஆதல் மதிப்பு 250. ஆலிவ் எண்ணெயின் சோப்பு ஆதல் மதிப்பு 200.

(iii) *ரீச்சர்ட்-மெய்சல் மதிப்பு* (Reichert-Meissl value)

ஐந்து கிராம் கொழுப்பைக் குறிப்பிட்ட முறையில் நீரால் பகுத்துக் காய்ச்சிவடித்தால் ஆவியாகும் அமிலம் கிடைக்கும். இதை நடுநிலையாக்கத் தேவையான டெசிநார்மல் பொட்டா சியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் கன அளவே (க.செ.மீல்) ரீச்சர்ட் மெய்சல் மதிப்பாகும்.

மாட்டு இறைச்சியிலிருந்து எடுக்கும் கொழுப்பின் (Beef tallow) ரீச்சர்ட்-மெய்சல் மதிப்பு பூஜ்யம் ஆனல் வெண் ணெயின் மதிப்பு 28, தேங்காயெண்ணெயின் மதிப்பு 8.

13-8 (c) *எண்ணெய்களின் ஹைட்ரஜனேற்றம்*

தெவிட்டிய கொழுப்பு — அமில கிளிசரைடுகள் திண்மங் களெனவும் கண்டோம். எண்ணெயும் நிக்கல் வினைவேக மாற்றியும் மூடிய பாத்திரத்தில் வைக்கப்பட்டு தூய ஹைட்ரஜன் 4—5 வா.ம். அவில் 175°C (சுமார்)ல் செலுத்தப்படுகிறது. எண் ணெயிலுள்ள தெவிட்டாத கொழுப்பு அமிலமாக மாறுகிறது. வேண்டிய அளவு தெவிட்டிவிட்டதா என்பதை அறிய அவ்வப் பொழுது கொழுப்பின் அயோடின் மதிப்பு அறியப்படுகிறது. மிகவும் அதிகமாக ஹைட்ரஜனேற்றம் அடைந்துவிட்டால் சமையலுக்கு ஒவ்வாக் கடினப்பொருளாக மாறிவிடும். பருத்தி விதை எண்ணெயிலிருந்து வனஸ்பதி இம்முறையிலேயே செய்யப்படுகிறது. ஹைட்ரஜனேற்றத்திற்குப் பிறகு நிக்கல் வடிகட்டிப் பிரிக்கப்படுகிறது.

13-8 (d) *பாஸ்படைடுகளும் லிப்பின்களும்* (Phosphatides and lipins)

இயற்கையாகக் கிடைக்கும் கொழுப்புகளில் சில சமயங் களில் கார்பாக்சி அமிலத்திற்கு பதில், கரிம காரமும் பாஸ்பரிக் அமிலமும் சேர்ந்த அமில உப்பு, பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக் கிறது. இவைகளை பாஸ்படைடு அல்லது லிப்பின் என்றழைப் பர். இம்மாதிரி சேர்மங்கள் முட்டையின் மஞ்சள் கருவிலும், மூளை சதையினிடையேயும் இருக்கின்றன. லிப்பின்களை நீராற் பகுத்துக் கிடைத்த அமிலங்கள் ஸ்டீரியக், பால்மிடிக் ஒலியிக், லினோலியிக், பாஸ்பரிக் அமிலங்களாகும். இவைகளோடு

கிடைக்கும் கரிமகாரங்கள் எத்தனுல் அமீன் ($OHCH_2-CH_2NH_2$), கோலைன் (choline). $[HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3]OH$. முதலியன.

13-8 (e) *அழுக்குப் போக்கி* (Detergent)

சோப்பில் COONa தொகுதியும் ஹைட்ரோகார்பன் தொகுதியும் இருக்கின்றன. கார்பாக்சில் தொகுதி நீர்ப்பகுதியில் திருப்பிக் கொண்டிருக்கும், ஹைட்ரோகார்பன் தொகுதி எண்ணெய் அழுக்குகளை நோக்கியிருக்கும். அழுக்குக்குப் பதிலாக பென்சீன் போன்ற ஹைட்ரோகார்பன் இருந்தால் அதை நோக்கியிருக்கும். இதனுல் நீருக்கும் பென்சீனுக்குமிடையில், பால்மம் உருவாக சோப்பு பெரிதும் பயன்படும்.

புது அழுக்குப் போக்கிகள் இப்பொழுது தயாரிக்கப்படுகின்றன. இதில் $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (டிரெஃபட்டு) என்ற வாய்பாடுடைய லாரைல் சல்ஃபேட்டும் (lauryl sulphate) ஒன்ருகும்.

13-8 (f) *உலரும் எண்ணெய்கள்* (Drying oils)

ஆளிவிதை எண்ணெயும் (linseed oil) டங்க் எண்ணெயும் (tung oil) உதாரணங்கள். காற்றிலிருந்து ஆக்சிஜனை எடுத்துக் கொண்டு பலபடியாகி பிசினுக மாறுகிறது. இதுவே வர்ணத்தை சாமானுடன் இணைத்துக்கொண்டிருப்பதும் சாமானின் புறப்பரப்பைக் காப்பதும் ஆகும்.

உலரும் எண்ணெயில் இரண்டு, மூன்று ஒலிஃபின் பிணைப்புகளிருக்கும். அயோடின் மதிப்பு 100க்கு குறைவாகவுள்ளவைகளை உலரும் எண்ணெயாகப் பயன்படுத்தமுடியாது. அயோடின் மதிப்பு 100—150 வரையிலுள்ளவை குறை உலரும் (semi drying) எண்ணெய்களாகும். அயோடின் மதிப்பு 150க்கு மேலிருப்பவை உலரும் எண்ணெய்களாகும். ஆளி விதை எண்ணெயின் அயோடின் மதிப்பு 175—185 வரையிலாகும். அதில் 25% கிளிசரைல் டிரை லினேலினேட்டும், 60% கிளிசரைல் டிரைலினேலியேட்டும், 5% கிளிசரைல் டிரைஒலியியேட்டும், மற்றவை சாதாரண கொழுப்புகளும் ஆகும்.

இரட்டைப் பிணைப்புகள், ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பாக (conjugate double bond) இருந்தால், எண்ணெய் வேகமாக ஆக்சிஜனை உறிஞ்சி, பலபடியாகிக் காய்கிறது. டங்க் எண்ணெயின் அயோடின் மதிப்பு ஆளிவிதை எண்ணெயின் மதிப்பைவிடக் குறைவு. இருப்பினும் அதில் ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப்

பிணைப்புகள் அதிகமாக இருப்பதால் ஆளிவிதை எண்ணெயை விடச் சிறந்த உலரும் எண்ணெயாகவிருக்கிறது.

வினாக்கள்

1. ஈதரையும் எஸ்ட்டரையும் வேறுபடுத்துவது எப்படி ? நைட்ரோபாரஃபினையும், அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுவையும் வேறுபடுத்தும் சோதனைகள் யாவை ?

2. அசெட்டைல் குளோரைடுவை சோதனைச்சாலையில் தயாரிப்பது எப்படி ? அதனுடைய முக்கிய பண்புகளும் பயன்களும் யாவை ?

3. அசெட்டமைடுவைத் தயாரிக்கும் முறைகள் யாவை ? பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடு, கொதிக்கும் கடுங்காரம், அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம் முதலியவைகளும் அசெட்டமைடுவுக்குமுள்ள வினைகளை விவரி.

4. அசெட்டைல்குளோரைடு (a) நீர், (b) எத்தில் ஆல்கஹால், (c) அமோனியா, (d) சோடியம் அசெட்டேட்டு, (e) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு முதலியவைகளுடன் வினைபுரியும்பொழுது விளைவு என்ன ?

5. எஸ்ட்டர் என்பது என்ன ? அதன் முக்கிய பண்புகள் யாவை ?

6. எண்ணெய்களை எப்படி ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்வது?

7. எண்ணெய்க்கும், கொழுப்புக்குமுள்ள வேறுபாடு யாவை ? அவைகளை நீராற் பகுப்பது எப்படி ?

8. எண்ணெயின் பண்பை அறிவதற்கான சோதனைகள் யாவை ?

9. குறிப்பு எழுதுக:—(a) உலரும் எண்ணெய், (b) அமில நீரிலிகள், (c) பாஸ்படைடு, (d) தேன் மெழுகு, (e) பையூரெட் வினை.

10. யூரியாவைத் தயாரிப்பது எப்படி ? யூரியாவின் உள்ளமைப்பை விவரி. யூரியாவின் முக்கிய வினைகள் யாவை ?

14. பதிலீடு செய்யப்பட்ட மானோ கார்பாக்சில் அமிலங்களும் அடைபடாத அமிலங்களும்

(Substituted monocarboxylic acids and unsaturated carboxylic acids)

கொழுப்பு அமிலத்திலுள்ள அல்க்கைல் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜனை —Cl, —NH_2, —CN, —OH முதலிய தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்யலாம். இம் மாதிரி பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமிலம், அமிலத்தின் வினையையும், பதிலீடு செய்யப்பட்ட தொகுதியின் வினையையும் கொடுக்கிறது. அல்க்கைல் சங்கிலித் தொடர் நீண்டிருக்கும்பொழுது கார்பாக்சி தொகுதிக்கு அடுத்திருக்கும் கார்பன் α என்றும் அதற்கு பின்னிருப்பவை β, γ, δ என்ற கிரேக்க எழுத்துக்களாலும் குறிக்கப்படுகின்றன.

$$\underset{\delta}{CH_3} \cdot \underset{\gamma}{CH_2} \cdot \underset{\beta}{CH_2} \cdot \underset{\alpha}{CH_2}COOH.$$

$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot COOH$ என்ற சேர்மம் β–குளோரோ பியூட்டிரிக் அமிலம் என்று அழைக்கப்படுகிறது.

14-1. *ஹாலஜன் பதிலீட்டு அமிலங்கள்*

இவைகளில் முக்கியமானவை (a) மானோ குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம், (b) டைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம், (c) டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்.

14-1 (a) *மானோகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்* (Monochloro acetic acid) *தயாரிப்பு*

(i) அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொதிக்கவைத்து அத்துடன் குளோரின் அல்லது புரோமினை, ஹாலஜன் ஏற்றும் கரணி

யான (halogen carrier) அயோடின் சல்ஃபர் அல்லது பாஸ்பரஸ் முன்னிலையில், சேர்த்தால் மாேனா ஹாலஜன் அமிலம் கிடைக்

$$CH_3\,COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl\,COOH + HCl$$

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHClCOOH + HCl$$

புரொப்பியானிக் அமிலம்

கிறது. ஹாலஜன் α-இடத்திலுள்ள ஹைட்ரஜனையே பதிலீடு செய்கிறது.

α-அயோடோ கொழுப்பு அமிலத்தை மேலே கூறிய முறையில் தயாரிக்க முடியாது. α-குளோரோ வழிப்பொருளை பொட்டாசியம் அயோடைடுவுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் α-அயோடோ அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_2ClCOOH + KI \longrightarrow CH_2ICOOH + KCl$$

மானோ குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் — அயோடோ அசெட்டிக் அமிலம்

(ii) டிரை குளோரோ எத்திலீனை 140°Cல் 75% H_2SO_4-ஆல் நீரால் பகுத்தால் மானோ குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

மற்ற α-ஹாலஜன் அமிலங்கள்

(i) அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய கொழுப்பு அமிலத்தை முதலில் கொழுப்பு அமிலத்தின் அமில குளோரைடுவாக மாற்றிய பிறகு (i)வது முறையைப் பயன்படுத்தினால் α-ஹாலஜன் வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது. α-ஹாலஜன் அமில குளோரைடுவை நீரால் பகுத்து ஹாலஜன் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது. (i)வது முறையை நேராகக் கொழுப்பு அமிலங்களின் மேல்படிகளுக்குப் (higher homologue) பயன்படுத்தினால் பயன் தராது. பதிலீடு பெரும்பாலும் α-இடத்திலேயே நடைபெறுகிறது. இவ் வினையை ஹெல்-வோல்ஹார்டு-செலன்ஸ்கி (Hell-Volhard-Zelinsky) வினையென்று அழைப்பர்.

$$RCH_2\,COOH \longrightarrow RCH_2COBr \xrightarrow{Br} RCHBrCOBr$$

$$\xrightarrow{H_2O} R{\cdot}CHBrCOOH$$

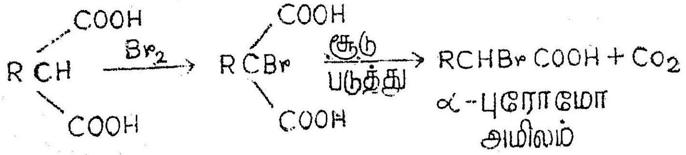
(ii) α β-தெவிட்டாத அமிலம் ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுவுடன் வினைபுரியும்பொழுது, மார்க்கௌனிகாவ்

விதிக்கு எதிர்மாருக, புரோமின் β-இடத்தைச் சென்றடைந்து, β-ஹாலஜன் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$CH_2 = CHCOOH + HBr \longrightarrow CH_2Br \cdot CH_2COOH$$

அக்ரிலிக் அமிலம் (Acrylic acid) — β-புரோமோபுரொஸ்பியானிக் அமிலம்

(iii) அல்க்கைல் மலோனிக் அமிலத்தை ஹாலஜன் ஏற்றம் செய்து பிறகு சூடுபடுத்தினுல் α-ஹாலஜன் அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது.



மாஞே குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தின் பண்புகள் :

நிறமற்ற ஊசி போன்ற திண்மம். உருகுநிலே 62°C. நீரில் கரையும். தோலே அரிக்கும். அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியமுள்ளது. கரிம தொகுப்பில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. கிருமிநாசினியாகப் பயன்படுத்தலாம். ஹாலஜன் அணுவின் இடத்தில் —OH, —CN, —NH_2 தொகுதிகளே பதிலீடு செய்யலாம்.

(i) KOHன் நீர்க்கரைசலுடன், அல்லது நனைந்த சில்வர் ஆக்சைடுவுடன் மாஞே குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தை விணைபுரியச் செய்தால் கிளேக்காலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_2ClCOOH + AgOH \longrightarrow CH_2(OH)\,COOH + AgCl$$

கிளேக்காலிக் அமிலம்

(ii) பொட்டாசியம் சயணைடுவுடன் விணைபுரிந்து சயாஞே அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2ClCOOH + KCN \longrightarrow CH_2(CN)\,COOH + KCl$$

சயாஞே அசெட்டிக் அமிலம் (cyano acetic acid)

(iii) அமோனியாவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் விணைபுரிந்து அமீஞே அசெட்டிக் அமிலம் அல்லது கிளேசினைத் (glycine) தருகிறது.

$$CH_2Cl\,COOH + 2NH_3 \longrightarrow CH_2(NH_2)COOH + NH_4Cl$$

(iv) சில்வர் நைட்ரேட்டுவுடன் வினைபுரிந்து நைட்ரோ வழிப்பொருளைத் தருகிறது.

$$CH_2ClCOOH + Ag\,NO_2 \longrightarrow CH_2(NO_2)COOH + AgCl$$

நைட்ரோ அசெட்டிக் அமிலம்

(v) பொட்டாசியம் அயோடைடுவுடன் வினைபுரிந்து அயோடோ அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2ClCOOH + KI \longrightarrow CH_2I\,COOH + KCl$$

அயோடோ அசெட்டிக் அமிலம்

14-1 (b) *டைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்*, $CHCl_2COOH$

குளோரால் ஹைட்ரேட்டுவை, பொட்டாசியம் சயனைடுவின் நீர்க்கரைசலால் நீரால் பகுத்தால், டைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CCl_3CH(OH)_2 \longrightarrow CHCl_2COOH$$

குளோரால் ஹைட்ரேட்டு → டைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்

பண்புகள்

டைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 194°C. நீரில் கரையும்.

14-1 (c) *டிரை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்*, CCl_3COOH

குளோரால் ஹைட்ரேட்டுவை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CCl_3CH(OH)_2 + O \longrightarrow CCl_3COOH + H_2O$$

குளோரால் ஹைட்ரேட்டு → டிரை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்

பண்புகள்

நிறமற்ற படிகம். உருகுநிலை 57·5°C. அரிக்கும் தன்மையுடையது. வீரியமுள்ள கரிம அமிலம். கொதிக்கும் நீரும்

காரமும் டிரை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தைக் குளோரோ ஃபார்மாக மாற்றுகின்றன.

$$CCl_3\ COOH + KOH \longrightarrow CHCl_3 + KHCO_3$$

பொதுப்பண்புகள்

அமிலங்களின் அமிலத்தன்மை பதிலீடு செய்த ஹாலஜனுக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது. ஃபுளோரின் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமிலம் அதிக வீரியமுள்ளதாகவும், அயோடின் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமிலம் மிகக் குறைந்த வீரியமுள்ளதாகவும் உள்ளது. $F > Cl > Br > I$ என்ற வரிசையில் வீரியம் இருக்கிறது.

அசெட்டிக் அமிலமும் அதன் குளோரின் பதிலீட்டு அமிலங்களும்

	அடர்த்தி	உருகு நிலை °C	கொதி நிலை °C	$K \times 10^3$
அசெட்டிக் அமிலம்	1·055	16·7	118	0·0186
மானோ குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்	1·37	62	189	1·55
டை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்	1·536	11	194	51·4
டிரை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்	1·617	57·5	197·5	1210·0

14-2. *அமீனோ பதிலீட்டு அமிலங்கள்*

கொழுப்பு அமிலத்தின் அல்க்கைல் ஹைட்ரஜன், ($-NH_2$) தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கிறது. α-அமீனோ அமிலங்கள் தாவர மிருக புரொட்டீன்களிலிருக்கின்றன. 25க்கு மேற்பட்ட அமீனோ அமிலங்கள் புரொட்டீனை நீரால் பகுத்துக் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. அவை படிகத்தன்மையை உடையவை. பெரும்பாலும் திண்மப் படிகங்கள். கிளைசீன் (glycine) என்ற α-அமீனோ அசெட்டிக் அமிலத்தைத் தவிர மற்றவை ஒளி சுழற்றும் தன்மையை உடையவை. அமிலத்தோடும் உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. காரத்தோடும் வினைபுரிந்து உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. இதனால் அமீனோ அமிலங்கள் ஈரியல்புள்ளவை. கடுங் காரக்கரைசலுடன் கொதிக்கவைத்தால் அமோனியா வெளிவராது. அமிலங்கள் புளிப்பாகவும், ருசியற்றும், இனிமையாகவும், கசப்பாகவும் இருக்கின்றன.

அமீனே அமிலத்தின் காப்பர் உப்புகள் படிக நிலையுள்ளவை. நீல நிறமுடையவை. உலோக உப்புகளுடன் அனேக அமீனே அமிலங்கள் மூலக்கூறு சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. இவைகள் வெவ்வேறு கரைதிறனை உடையவை. இதைப் பயன்படுத்தி அமீனே அமிலங்கள் பிரிக்கப்படுகின்றன.

முதல் அமீனே அமிலமான அமீனே ஃபார்மிக் அமிலம் அல்லது கார்பாமிக் அமிலம் தனி நிலையில் (free state) கிடைப்பதில்லை. அதனுடைய அமோனியம் உப்பு NH_2COONH_4, கார்பன் டைஆக்சைடு, அமோனியாவின் சேர்க்கையால் உண்டாகிறது.

அடுத்த அமிலமான கிளைசீன் பரவலாகக் கிடைக்கிறது. அதன் வாய்பாடு $CH_2(NH_2)COOH$, அதற்கு அடுத்தது அமீனே புரொப்பியானிக் அமிலமான அலனைன் (alanine) $CH_3CH(NH_2)COOH$.

14-2 (a) *கிளைசீன்* (glycine), $CH_2(NH_2)COOH$.

இது பட்டில் (silk) 33%ம், கம்பளியில் 10%ம் இருக்கிறது. பீட்ரூட்டில் (beet-root) டிரை மெத்தில் கிளைசீன் அல்லது பிட்டெயின் (betaine) என்ற சேர்மமாக விருக்கிறது. பென்சாயில் கிளைசீனுக, $(C_6H_5CO)NH \cdot CH_2COOH$, தாவரங்களைத் தின்று வாழும் பிராணிகளின் சிறுநீரில் காணப்படுகிறது. ஜெலடினை, நீர்த்த H_2SO_4, அல்லது NaOH ஆல், நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்படுத்தினுல் கிளைசீன் கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு

(i) மானே குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் நீர்ம அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து கிளைசீனைத் தருகிறது.

$$CH_2ClCOOH + 3\,NH_3 \longrightarrow \underset{\text{கிளைசீன்-அமோனியா}}{CH_2(NH_2)COONH_4} + NH_4Cl$$

கிளைசீன்-அமோனியாவை காப்பர் கார்பனேட்டுவுடன் கொதிக்கவைத்துக் காப்பர் கிளைசீனுகப் (copper glycine) பிரிக்கப்படுகிறது. கொதிக்கும் நீரில் காப்பர் கிளைசீனைக் கரைத்து அதன் வழியே H_2Sயை செலுத்திஞல் காப்பர் சல்ஃபைடு வீழ்படிவு கிடைக்கும். வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கிவிட்டு வடிநீரைப் படிகமாக்கி கிளைசீன் கிடைக்கப்பெறுகிறது.

பொதுத்தயாரிப்பு முறைகள்

(i) ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனை அமோனியாவுடன் முதலில் வினை புரியச் செய்து கிடைத்த சேர்மத்தை HCN உடன் சேர்த்தால் அமீனோ நைட்ரைல் கிடைக்கும். இதை அமில நீரால் பகுப்பால் α-அமீனோ அமிலமாக மாற்றலாம் இதை ஸ்டெரிக்கர் (Strecker) தொகுப்பு என்பர்.

$$RCHO + NH_3 \xrightarrow[H_2O]{} RCH(NH_2)OH \xrightarrow{HCN} RCH(NH_2)CN + H_2O$$

$$RCH(NH_2)CN \longrightarrow K'CH(NH_2)COOH$$

(ii) *ஹாஃர்மன் தொகுப்பு* (Hofmann Synthesis)

α-ஹாலஜன் அமிலம் அதிக அளவு அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து அமீனோ அமிலத்தின் அம்மோனியம் உப்பைத் தருகிறது.

$$RCHBr\,COOH + 3\,NH_3 \longrightarrow RCH(NH_2)COONH_4 + NH_4Br$$

(iii) *காப்ரியல் தொகுப்பு* (Gabriel synthesis)

α-ஹாலஜன் அமிலம் பொட்டாசியம் தாலிமைடுவுடன் (Potassium Phthalimide) 150° ல் வினைபுரிந்து பதிலீடு செய்த தாலிமைடுவை கொடுக்கிறது. இதை அமில நீராற் பகுப்புக்கு உட்படுத்தினால் அமீனோ அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$RCHClCOOH + C_6H_4(CO)_2NK \longrightarrow RCH[N(CO)_2C_6H_4]COOH$$

$$RCH[N(CO)_2C_6H_4]COOH \xrightarrow{H_2O} R\,CH(NH_2)COOH$$

(iv) நைட்ரோ, கீட்டோ அமிலங்களை ஒடுக்கினால் அமீனோ அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_2(NO_2)COOH + 6H \longrightarrow CH_2(NH_2)COOH + 2H_2O$$

$$CH_2(CN)COOH + 4H \longrightarrow CH_2(NH_2)CH_2COOH.$$

(v) α-கீட்டோ அமிலங்களை சோடியம்ஆல்கஹால் கலவையால், அமோனியாவின் முன்னிலையில் ஒடுக்கினால் அமீனோ அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$RCOCOOH + NH_3 \rightarrow R{\cdot}C(=NH)COOH + H_2O$$

$$RC(=NH)COOH \xrightarrow{H_2} RCH(NH_2)COOH.$$

கிளைசீனின் பண்புகள்

கிளைசீன் ஒரு நிறமற்ற படிக திண்மம். உருகும்பொழுது சிதைகிறது. உருகுநிலை 236°C. இனிப்பு ருசியுள்ளது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் சிகப்பு நிறத்தைக் குறைக்கிறது. நமது தேகத்தில், கிளைசீன், உள்ளிருந்து நச்சுப் பொருள்களை நீக்க உதவுகிறது. கிளைசீன் காரமாகவும் நடந்து கொள்ளுகிறது. அமிலமாகவும் நடந்து கொள்ளுகிறது. இவை இரண்டின் (அமிலகார) அயனியாதல் மாறிலி வெவ்வேருகவும். இவையிரண்டின் மதிப்பும் ஒன்ருகவிருப்பதற்கு PH மதிப்பு உதவுகிறது. PH 5·97ல் இது ஒன்ருகவிருக்கிறது. இதை மின்சுமைமாய நிலை (ISO—electric point) என்பர்.

கிளைசீனின் வினைகள்

(i) ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் ஹைட்ரோகுளோரைடுவையும் காரத்துடன் உப்பையும் தருகிறது-

$$CH_2(NH_2)COOH + HCl \longrightarrow HCl{\cdot}NH_2{\cdot}CH_2COOH$$

கிளைசீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு

$$CH_2(NH_2)COOH + NaOH \longrightarrow CH_2(NH_2)COONa + H_2O$$

சோடியம் அமீனே அசெட்டேட்டு.

(ii) காப்பர் உப்புக்களுடன் வினைபுரிந்து காப்பர் கிளைசினைத்தருகிறது. காப்பர் கிளைசீன் நீரில் குறைவாகவே கரையும் தன்மையது.

$$2\,NH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH + CuCO_3 \longrightarrow (NH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COO)_2Cu + H_2O + CO_2$$

(iii) சோடாலைமுடன் வினைபுரிந்து மெத்தில் அமீனையும் கார்பன்டை ஆக்சைடுவையும் தருகிறது.

$$CH_2(NH_2)COOH \longrightarrow CH_3{\cdot}NH_2 + CO_2$$

மெத்தில் அமீன்

(iv) ஃபார்மால்டிஹைடுவுடன் கிளைசீன் வினைபுரிந்து, மெத்திலீன் கிளிசீனைத் தருகிறது. மெத்திலீன் கிளைசீன் ஒரு அமிலமாகும். இதை அளவறிகாரக் கரைசலுடன், பினோல்ப்தலீனை பயன்படுத்தி தரம்பார்க்கலாம்.

$$HCHO + H_2N \cdot CH_2COOH \longrightarrow CH_2{=}N \cdot CH_2COOH + H_2O$$

மெத்திலீன் கிளைசீன்

(v) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ராக்சி அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2(NH_2)COOH + HNO_2 \rightarrow CH_2(OH)COOH + N_2 + H_2O$$

கிளைக்காலிக் அமிலம்

நைட்ரஜன் வாயுவின் அளவிலிருந்து அமீனோ தொகுதியை நிர்ணயிக்கலாம்.

α-அமீனோ அமிலத்தின் அமைப்பு

α-அமீனோ அமிலத்தில் நேர்மின்சுமையும் உண்டு, எதிர்மின் சுமையும் உண்டு. அமீனோ அமிலமூலக்கூறு ஒரு உள் உப்புவாகும். ஒரே மூலக்கூறுவிலிருக்கும் அமீனோதொகுதியும், அமிலத் தொகுதியும் சேர்ந்து வினைபுரிந்து உப்பைத் தருகின்றன. இரு அயனிகளும் இருப்பதை சிவிட்டர் அயனிகள் (zwitterions) அல்லது இருமுனை அயனிகள் (Dipolarions) என்று அழைக்கப்படுகிறது.

இருமுனை அயனிகள் இருப்பதற்கான சாற்றுகள் :-(a) நிறமாலை ஆய்விலிருந்துகார்பாCசி தொகுதியும், அமீனோ தொகுதியும் தனித்திருப்பது தெரியவில்லை (b) அமீனோ அமில நீர்க் கரைசலின் மின்கடத்தாபொருள் மாறிலி அதிகம் (c) படிகத்தில் இருமுனை அயனிகள் இருப்பதால் நிலைமின்விசை அதிகமாகி உருகுநிலை அதிகமாகவிருக்கிறது. (d) ஈதர், பென்சீன் போன்ற மின்முனைவற்ற கரைப்பானில் அலனைன் போன்ற அமீனோ அமிலம் கரைவதில்லை.

14—2 (b) அலனைன் (Alanine)

இது α-அமீனோ புரொப்பியானிக் அமிலம், பட்டுவில் 21 சதவிகிதம் அலனைன் ஆகும்.

தயாரிப்பு

(i) α-குளோரோ புரொப்பியானிக் அமிலம் நீர்ம அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து அலனைனத்தருகிறது.

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot COOH + 3NH_3 \longrightarrow CH_3CH(NH_2)COONH_4 + NH_4Cl$$

α-குளோரோப்ரொப்பி யானிக் அமிலம் — அதனைன்

பொதுத்தயாரிப்பு முறைகளையும் பண்புகளையும் 14—2(a)ல் பார்க்கவும்.

14—3 சயானோ அமிலங்கள் (Cyanoacids)

முக்கியமான சயானோ அமிலம், சயானோ அசெட்டிக் அமிலமாகும். அதன் வாய்பாடு $CN\ CH_2\ COOH$

(i) மானோகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் பொட்டாசியம் சயனைடுவுடன் வினைபுரிந்து சயானோ அசெட்டிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$Cl\ CH_2COOH + KCN \longrightarrow CN \cdot CH_2COOH + KCl$$

மானோகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் — சயானோ அசெட்டிக் அமிலம்

சயானோ அசெட்டிக் அமிலத்தின் பண்புகள்

அசெட்டிக் அமிலந்தைவிட வீரியமுடையது. இவ்வமிலத்திலுள்ள CH_2— தொகுதி இரண்டு எதிர்மின் தன்மையுள்ள உறுப்புகளுக்கு (radical) நடுவில் இருப்பதால் அதை கிளர்வு கொள் மெத்திலீன் தொகுதி (reactive methylene group) என்றழைப்பது வழக்கம். சயானோ அசெட்டிக் அமிலத்தின் உருகுநிலை 66°C. $Ka(25°C\text{ல்}) = 3{\cdot}65 \times 10^{-3}$.

சயானோ அசெட்டிக் அமிலத்தின் வினைகள்

(i) புரோமின் சுலபமாக கிளர்வுகொள் மெத்திலீன் தொகுதியின் ஹைட்ரஜனை பதிலீடு செய்கிறது-

$$CNCH_2COOC_2H_5 + Br_2 \longrightarrow CN\ CHBr\ COOC_2H_5 + HBr$$

(ii) சோடியம் கிளர்வுகொள் மெத்திலீனின் ஹைட்ரஜனை பதிலீடு செய்கிறது.

$$2CNCH_2COOC_2H_5 + 2Na \longrightarrow 2\ CN\ CHNa\ \ COOC_2H_5 + H_2$$

(iii) சயானோ அசெட்டிக் அமிலம் அமீடோதொகுதியுடன் வினைபுரிகிறது.

$$NH_2CONH_2 + CNCH_2COOH \longrightarrow CNCH_2CONHCONH_2 + H_2O$$

யூரியா

(vi) சயானோ அசெட்டிக் அமிலத்தை நீராற்பகுத்தால் மலோனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது,

$$CNCH_2COOC_2H_5 + 3H_2O \longrightarrow CH_2(COOH)_2 + C_2H_5OH + NH_3$$

மலோனிக் அமிலம்

14—4 *ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள்*

கொழுப்பு அமிலத்தின் அல்க்கைல் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜனை —OH தொகுதியால் பதிலீடு செய்தால் ஹைட்ராக்சி அமிலம் முதல் அமிலம் HO COOH ஆகும். இது கார்பானிக் அமிலம் என வழங்கப்படுகிறது. இது ஈர் உப்பு மூலத்தியன் (Dibasic) உடையது. அடுத்தது ஹைட்ராக்சி அசெட்டிக் அமிலம் அல்லது கிளைக்காலிக் அமிலமாகும்.

4-4 (a) *கிளைக்காலிக் அமிலம்* (Glycollic acid) ,$CH_2(OH)COOH$

தயாரிப்பு

(i) பொட்டாசியம் மானோகுளோரோ அசெட்டேட்டுவை நீர்த்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது நனைந்த சில்வர் ஆக்சைடுவுடன் கொதிக்கவைத்து உலர் நிலைக்கு கொண்டு வரவேண்டும். பிறகு அசெட்டோனால் சாறு இறக்கினால் கிளைக்காலிக் அமிலம் கரைந்து விடும். KCl தங்கி விடும்.

$$CH_2ClCOOK + H_2O \longrightarrow CH_2(OH)COOH + KCl$$

பொட்டாசியம் மானோ குளோரோ அசெட்டேட்டு — கிளைக்காலிக் அமிலம்

(ii) கீட்டோனிக் அமிலத்தை ஒடுக்கினால் ஹைட்ராக்சி அமிலம் கிடைக்கும். ஆக்சாலிக் அமிலத்தை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து லெட்மின் முனையால் மின்பகுளி ஒடுக்கம் செய்தால் கிளைக்காலிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CH_3COCOOH + 2H \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH$$

ப்யூருவிக் அமிலம் — லாக்டிக் அமிலம்

$$H_2C_2O_4 + 4H \longrightarrow CH_2OH\,COOH + H_2O$$

ஆக்சாலிக் அமிலம் — கிளைக்காலிக் அமிலம்

(iii) டைஹைட்ரிக் ஆல்கஹாலை நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மானோஹைட்ராக்சி அமிலம் கிடைக்கும்.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} \quad H_2O$$

எத்திலீன் கிளைக்கால் — கிளைக்காலிக் அமிலம்

(iv) ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் முதலியவைகளின் சயன் ஹைட்ரினை (cyanhydrin) நீராற் பகுத்தால் ஹைட்ராக்சி அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CH_2(OH)\,CN + 2H_2O \longrightarrow CH_2\,(OH)\,COOH + NH_3$$

ஃபார்மால்டிஹைடு சயன்ஹைட்ரின் — கிளைக்காலிக் அமிலம்

(v) அமீனோ கொழுப்பு அமிலம் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ராக்சி அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2(NH_2)COOH + HNO_2 \longrightarrow CH_2(OH)COOH + N_2 + H_2O$$

(vi) ஃபார்மால்டிஹைடு. கார்பன் மானாக்சைடு, நீர் மூன்றையும் 300 வா.ம.அ. விற்குமேலுள்ள அழுத்தத்தில் 160°—170°C வெப்பநிலையில் H_2SO_4(வினைமேகமாற்றி) முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் கிளைக்காலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$HCHO + CO + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

பண்புகள்

கிளைக்காலிக் அமிலம் ஒரு படிக திண்மம் உருகுநிலை 80°C, நீர், ஈதர், எத்தனால் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும் தன்மையது OH தொகுதியிருப்பதால் ஆவியாகும் தன்மை குறைவு. ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் அதனையொத்த சாதாரண அமிலத்தைவிட வீரியமுள்ளதாக விருக்கின்றன. அசெட்டிக் அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலி $1{\cdot}86\times10^{-5}$ கிளைக்காலிக் அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலி $1{\cdot}49\times10^{-4}$ (25°Cல்). —OH தொகுதி —COOH தொகுதிக்கு நெருங்கியிருந்தால் வீரியம் அதிகமாகவுள்ளது.-OHதொகுதி எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதியாகும். இது

கார்பாக்சி தொகுதியில் ஹைட்ரஜனுக்கு அண்மையிலிருக்கும் எலெக்ட்ரானை ஹைட்ரஜனை விட்டு விலக்கி இழுக்கிறது. இதனுல் ஹைட்ரஜன் சுலபமாக அயனியாகும் தன்மையை பெருகிறது.

கிளைக்காலிக் அமிலத்தின் வினைகள்

கார்பாக்சி தொகுதியின் வினைகளையும் ஹைட்ராக்சி தொகுதியின் வினைகளையும் கொடுக்கிறது.

(i) நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினுல் ∝-ஹைட்ராக்சி அமிலம் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனையும், பார்மிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது.

$$RCH(OH)COOH \longrightarrow RCHO + H\cdot COOH$$

(ii) காரத்துடன் உப்பைத் கொடுக்கிறது. ஆல்கஹாலுடன் எஸ்ட்டரை கொடுக்கிறது.

$$CH_2(OH)\,COOH + NaOH \longrightarrow CH_2(OH)COONa + H_2O$$

சோடியம் கிளைக்காலேட்டு

$$CH_2(OH)COOH + C_2H_5O \longrightarrow CH_2(OH)COOC_2H_5 + H_2O$$

எத்தில் கிளைகால்லேட்டு

(iii) *ஆல்கஹாலின் வினைகள்*

a) சோடியத்துடன்:-

$$CH_2(OH)COOH + 2Na \longrightarrow CH_2(ONa)COONa + H_2$$

டைசோடியம் கிளைக்கால்லேட்

b) பாஸ்பரஸ்பென்ட்டா குளோரைடுவுடன்:-

$$CH_2(OH)COOH + 2PCl_5 \longrightarrow CH_2ClCOCl + 2POCl_3 + 2HCl$$

அசெட்டிக் அமிலத்துடன்:-

$$CH_2(OH)COOH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2COOH + H_2O$$

அசெட்டால் கிளைக் காலிக் அமிலம்

d) ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் :-

$$CH_2\,(OH)\,COOH + HCl \longrightarrow CH_2ClCOOH + H_2O$$

மாஞேகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்

e) ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவுடன் :-

$$CH_2(OH)COOH + HI \longrightarrow CH_2ICOOH$$

$$CH_2I\,COOH + HI \longrightarrow CH_3COOH + I_2$$

f) ஓரிணை ஆல்கஹால் தொகுதியிலிருந்தால் ஆல்டிஹைடு வாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடையும். ஈரிணை ஆல்கஹால் தொகுதியிருந்தால் கீட்டோனாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடையும்.

$$CH_2(OH)COOH \xrightarrow{[O]} CHOCOOH \xrightarrow{[O]} HOC{\cdot}COOH$$

கிளையாக்சாலிக் அமிலம் ஆக்சாலிக் அமிலம்

$$CH_3CH(OH)COOH + O \longrightarrow CH_3{\cdot}CO{\cdot}COOH \xrightarrow{[O]} CH_3COOH + CO_2$$

லாக்ட்டிக் அமிலம் பயூருவிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலம்

14—4 (b) —*லாக்டிக் அமிலம்* (Lactic acid), $CH_3CH(OH)COOH$.

(i) பாலிலிருக்கும் சர்க்கரையை பாக்டீரியாவுடன் வினை புரியச்செய்தால் லாக்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 4CH_3\,CH(OH)COOH$$

லாக்ட்டோஸ் லாக்ட்டிக் அமிலம்

(ii) குளுக்கோஸ் அல்லது கரும்புச் சர்க்கரையை கருங்காரக் கரைசலுடன் கொதிக்கவைத்தால் லாக்ட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

(iii) α குளோரோ புரொப்பியானிக் அமிலத்தை நனைந்த சில்வர் ஆக்சைடு (moist Ag_2O) வால் நீரால் பகுத்தால் லாக்ட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3CHClCOOH + H_2O \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH + HCl$$

α-குளோரோ புரொப்பியானிக் அமிலம்

லாக்டிக் அமிலத்தின் பண்புகள்

லாக்டிக் அமிலம் அயோடோ ஃபார்ம் சோதனையைக் கொடுக்கிறது. லாக்டிக் அமிலம் ஒரு நிறமற்ற எண்ணெய்

போன்ற நீர்மம். தூய அமிலம் 18°Cல் உருகுகிறது. நீர், ஆல்க ஹால் ஈதர் முதலியவைகளில் கரையும் கால்சியம் உப்புவும், சின்க் உப்புவும் நீரில் கரையாது. இதன் அயனியாதல் மாறிலி $13{\cdot}8 \times 15^{-5}$. சீர்மையற்றகார்பன் அணு (asymmetric carbon atom) இருப்பதால் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமரும் உண்டு.

வினைகள்

(i) நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலத்துடன் அசெட்டால்டிஹைடு வையும் ஃபார்மிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது அடர் சல்ஃபூரிக் அமித்துடன் வினைபுரிந்து அசெட்டால்டிஹைடு, நீர் கார்பன் மானுக்சைடு முதலியவைகளை கொடுக்கிறது.

$$CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow GH_3CHO + H_2O + CO$$

(ii) காரத்துடன் உப்பையும், ஆல்கஹாலுடன் எஸ்ட்டரை யும் கொடுக்கிறது,

(iii) Na, PCl_5, CH_3 COOH, HCl, HI முதலியவைகளுடன் கிளைக்காலிக் அமிலத்தை போன்று வினைகளை கொடுக்கின்றன.

(iv) H_2O_2—$FeSO_4$ கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைந்து கீட்டோனிக் அமிலமான பயூருவிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$\underset{\text{லாக்டிக் அமிலம்}}{CH_3{\cdot}CH(OH)\,COOH} \longrightarrow \underset{\text{பயூருவிக் அமிலம்}}{CH_3CO{\cdot}COOH}$$

(v) பொட்டாசியம் பர்மங்கனேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைந்து அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3CH(OH)COOH \xrightarrow{O_2} CH_3COOH + CO_2 + H_2O$$

பயன்

ஆண்ட்டிமோனி லாக்ட்டேட்டு, காலிகோ அச்சுவிலும், கம்பளியை சாயம் நனைப்பதிலும், பயன்படுகிறது. தோலிலி ருந்து சுண்ணும்புவை எடுக்க பயன்படுகிறது. கால்சியம் குறை வுக்கு ஈடுகட்ட மருந்தாக கால்சியம் லாக்ட்டேட்டுவை பயன் படுத்துகிறுர்கள். ∴பெர்ரஸ்லாகட்டேட்டு ஒரு இரும்புச் சத்தைக் கொடுக்கும் மருந்து. சில்வர் லாக்ட்டேட்டும் மருந் தாக பயன்படுகிறது. லாக்கர் வார்னிஷ் (lacquer varnish) செய்ய எத்தில் லாக்ட்டேட்டு பயன்படுகிறது.

சார்க்கோலாக்ட்டிக் அமிலம் (Sarcolactic acid)

இது இயற்கையில் தசையினிடையே உண்டாகிறது. இதை ஆட்டு இறைச்சியிலிருந்து சாறு இறக்கி (extract) பெறப்படுகிறது. இது வேதியியல் முறையிலே லாக்ட்டிக் அமிலத்தை ஒத்தது. ஆனால் இதன் உருகுநிலை அதிகமானது (26°C). வலப் பக்கம் ஒளியை சுழற்றும் தன்மையது. (dextro-rotatory). $[\alpha]_D = +3{\cdot}8°$. சாதாரண லாக்ட்டிக் அமிலத்தின் சின்க் உப்பு மூன்று மூலக்கூறு நீருடன் படிகமாகிறது. சார்க் கோலாக்டிக் அமிலத்தின் சின்க் உப்பு இரு நீர் மூலக்கூறுகளுடன் படிகமாகிறது. நீரில் அதிகமாக கரைகிறது. கால்சியம் சால்க்கோ லாக்டேட்டு 4 நீர் மூலக்கூறுகளுடன் படிகமாகிறது. சாதாரண கால்சியம் லாக்ட்டேட்டு 5 நீர் மூலக்கூறுகளுடன் படிகமாகிறது.

14-4. (c) *ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலம்* (Hydrocrylic acid), $CH_2(OH)CH_2COOH$

இது லாக்ட்டிக் அமிலத்தில் ஐசோமர் ஆகும். இதில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இல்லை. ஒளி சுழற்றும் தன்மையை காணமுடியாது. இது ஒரு β–ஹைட்ராக்சி அமிலமாகும்.

தயாரிப்பு

(i) β-குளோரோ புரொப்பியானிக் அமிலத்தை நீராற் பகுத்துப் பெறலாம்.

$$ClCH_2{\cdot}CH_2COOH + H_2O \longrightarrow OHCH_2CH_2COOH + HCl$$

ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலம்

(ii) எத்திலீனிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு தொகுக்கலாம்.

$$\underset{\text{எத்திலீன்}}{CH_2=CH_2} \xrightarrow{HClO} \underset{\text{எத்திலீன் குளோரோஹைட்ரின்}}{\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CH_2Cl\end{array}} \xrightarrow{KCN} \begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CH_2CN\end{array} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலம்}}{\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CH_2COOH\end{array}}$$

ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலத்தின் வினைகள்

(i) $KMnO_4$, ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து, ஆக்சாலிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது.

(ii) குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து மலோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$HO\cdot CH_2\cdot CH_2COOH + 2O \longrightarrow CH_2(COOH)_2 + H_2O$$

மலோனிக்
அமிலம்

(iii) தனியாக சூடுபடுத்தினாலோ, அல்லது, நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினாலோ ஒரு மூலக்கூறு நீர் நீக்கப்பட்டு அடைபடாத சேர்மமான அக்ரிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது எல்லா *β*–ஹைட்ராக்சி அமிலங்களுடைய பொது வினையாகும்.

$$CH_2OH\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow CH_2 = CH\cdot COOH$$

ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலம். அக்ரிலிக் அமிலம்

14·4. (d) *α, β, γ, δ,* ஹைட்ராக்சி அமிலங்களை சூடு படுத்தல்

α-ஹைட்ராக்சி அமிலமான கிளைக்காலிக் அமிலத்தை 100°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் இருமூலக்கூறுகள் சேர்ந்து, இரண்டு மூலக்கூறு நீர் நீக்கப்பட்டு வளைய எஸ்ட்டர் அன்ஹைட்ரைடுவைத் தருகிறது.

கிளைக்கால் கிளைக்கால்லைடு (glycollide)

கிளைக்கால்லைடு ஒரு லாக்டைடு (lactide) வாகும்.

β-ஹைட்ராக்சி அமிலத்தை சூடுபடுத்தினால் நீர் நீக்கப்பட்டு அடைபடாத அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. உதரணமாக *β*–ஹைட்ராக்சி புரொப்பியானிக் அமிலமென்ற ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலத்தை சூடுபடுத்தினால் அக்ரிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2(OH)CH_2COOH \longrightarrow CH_2 = CHCOOH + H_2O$$

ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலம் அக்ரிலிக் அமிலம்

γ- ஹைட்ராக்சி அமிலமும், *δ*-ஹைட்ராக்சி அமிலமும், சூடு படுத்தினால், ஒரு மூலக்கூறுக்குள்ளேயே வளைய உள் எஸ்ட்டரைத் (cyclic inner ester) தருகிறது. இதை லாக்ட்டோன் (Lactone) என்றும் கூறுவர்.

$HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH \longrightarrow CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (O —— CO)

γ–ஹைடிராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலம் → γ-பியூட்டிரோ-லாக்ட்டோன்

14-5. ஆக்சோ பதிலீட்டு அமிலங்கள் (Oxosubstituted acids)

இ முக்கிய அமிலங்கள் (a) பயூருவிக் அமிலம் (pyruvic acid) (b) அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம் (Aceto acetic acid)

$CH_3 \cdot CO \cdot COOH$	$CH_3 CO\ CH_2COOH$
IUPAC :- 2-ஆக்சோ புரொப்பனுயிக் அமிலம்	IUPAC :-3 ஆக்சோ பியூட்டனுயிக் அமிலம்
பொதுப் பெயர் : γ-கீட்டோ புரொப்பியானி அமிலம்	பொதுப் பெயர் :-β-கீட்டோ பியூட்டிரிக் அமிலம் (βKeto butyric acid)
சாதாரண பெயர் :- பயூருவிக் அமிலம்	சாதாரண பெயர் :-அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம்

14-5. (a) பயூருவிக் அமிலம்

தயாரிப்பு

(i) அசெட்டைல் குளோரேடுவை பொட்டாசியம் சயனைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அசெட்டைல் சயனைடு கிடைக்கிறது. இதை நீராற் பகுத்தால் பயூருவிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCl \xrightarrow{KCN} CH_3COCN \xrightarrow{H_2O} CH_3COCOOH$$

அசெட்டைல் குளோரைடு → அசெட்டைல் சயனைடு → பயூருவிக் அமிலம்

இம் முறையை பயன்படுத்தி எல்லா α-கீட்டோனிக் அமிலத்தையும் பெறலாம்.

(ii) டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை தனியாகவோ அல்லது $KHSO_4$ உடனுவது காய்ச்சி வடித்தால் பயருவிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{array} \longrightarrow CH_3CO \cdot COOH + CO_2 + H_2O$$

டார்ட்டாரிக் அமிலம் (Tartaric acid) → பயூருவிக் அமிலம்

(iii) லாக்ட்டிக் அமிலத்தை, ஃபென்ட்டன் கரணி (Fenton's reagent) யென்ற ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்சைடுவும் துளி பெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டுவும் சேர்ந்த கலவையால், ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால், பயூருவிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை ஒடுக்கினல் லாக்ட்டிக் அமிலத்தைத் திருப்பிப் பெறலாம்.

$$\underset{\text{லாக்ட்டிக் அமிலம்}}{CH_3 \cdot CH(OH)\,COOH} \underset{H}{\overset{O}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{பயூருவிக் அமிலம்}}{CH_3COCOOH}$$

பண்புகள்

பயூருவிக் அமிலம் ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 165°C நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையும். நெடியுள்ள மணமுடையது, கௌட் (gout) என்ற வியாதிக்கான மருந்தான அட்டோஃபேன் (atophane) இவ்வமிலத்திலிருந்து செய்யப்படுகிறது.—CO—தொகுதி எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதியான படியால் பயூருவிக் அமிலம் ($k=5 \cdot 6 \times 10^{-3}$) புரொப்பியானிக் அமிலத்தைவிட ($k=1 \cdot 4 \times 10^{-5}$) வீரியமுள்ள அமிலம். பயூருவிக் அமிலமும் லாக்ட்டிக் அமிலத்தைப் போன்று அயோடோஃபார்ம் வினையைத் தருகிறது. தேகத்தில் கொழுப்பு புரதம் முதலியவைகள் சிதைவால் உண்டாகிறது. நொதித்தல் முறையில் எத்தில் ஆல்கஹால், லாக்ட்டிக் அமிலம் தயாரிக்கும் பொழுது இவ்வமிலம் இடையில் தோன்றும் சேர்மம் ஆகும்.

வினைகள்

(i) கீட்டோனைப் போன்று பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தையும், ஃபினைல் ஹைட்ரசோனையும், ஆக்சைடையும் தருகிறது.

(ii) அமிலத்தைப் போன்று உப்புக்களையும் எஸ்ட்டர்களையும் கொடுக்கிறது.

(iii) நீர்த்த பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைந்து அசெட்டிக் அமிலத்தையும், கார்பன்டை ஆக்சைடுவையும் தருகிறது.

$$CH_3COCOOH + O \longrightarrow CO_2 + CH_3COOH$$

(iv) ஆல்டிஹைடுவைப்போல், அமோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலை ஒடுக்கி, சில்வர் ஆடியைத்தருகிறது. இது α-கீட்டோனிக் அமிலத்தின் பொது வினையாகும்.

(v) தனியாக சூடுபடுத்தினாலோ அல்லது நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினாலோ அசெட்டால்டிஹைடுவைத் தருகிறது. இதுவே ஒடுக்கும் (iv) வினைக்குக் காரணம்.

$$CH_3COCOOH \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$$

14-5. (b) *அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம்*, CH_3COCH_2COOH

இது ஒரு β-கீட்டோன் அமிலம். நீரழிவு நோயை (Diabetes) யுடையவர்களின் சிறுநீரில் அதிகமாக காணப்படுகிறது. உடம்பினுள் பியூட்டிரிக் அமிலம் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலமாக மாறுகிறது. நீரழிவு நோயுள்ளவர்களின் உடம்பினுள் அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம் மேலும் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து அசெட்டோனை விளைவிக்கிறது. அசெட்டோனும் அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலமும் அதிகமாக ஒருவருடைய இரத்தத்திலும் சிறுநீரில் காணப்பட்டால் அவர்க்கு நீரழிவு முற்றி, ஆபத்திலிருக்கிறார் என்பதேயாகும்.

தயாரிப்பு

(i) β-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$CH_3CH(OH)CH_2COOH \xrightarrow{[O]} CH_3CO{\cdot}CH_2COOH$$

β-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலம் அல்லது β- ஆக்சிபியூட்டிரிக் அமிறம் → அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம் அல்லது β-கீட்டோ பியூட்டிரிக் அமிலம் அல்லது β-ஆக்சோ பியூட்டிரிக் அமிலம்

(ii) எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டுவை குளிர்ந்த காரக்கரைசலால் நீரால் பகுத்தும் அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COCH_2COONa + C_2H_5OH$$

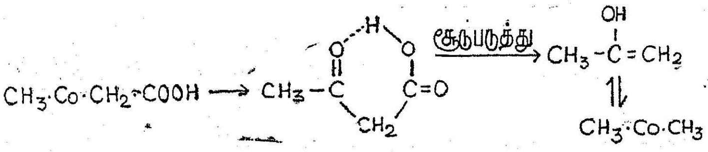
எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்

$$CH_3COCH_2COONa \xrightarrow{\text{dil } H_2SO_4} CH_3COCH_2COOH$$

அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம்

அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலத்தின் பண்புகள் :

நிலையற்றது. நீரில் கரையும் தன்மையது. சிரப் போன்ற நீர்மம். நீரை உறிஞ்சும். நீர்த்த ∴பெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் ஊதா சிகப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. அயோடின் கரைசலுடன் அயோடோபார்ம்ஐத் (Iodoform) தருகிறது. சிறிது வெப்பப் படுத்திஞல் அசெட்டோஜேயும் கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும் தருகிறது. ஒரு இடைநிலே வளையச் சேர்மத்தைக் (transition state of ring compound) கொடுத்து அதன் வழியே சிதைவதாகக் கருதப்படுகிறது.



இடைநிலே வளைய சேர்மம் அசெட்டோன்

அமிலத்தைப் போல் எஸ்டரையும், அமைடுவையும், உப்பையும் தருகிறது. கீட்டோஜேப் போன்று ∴பிஞேல் ஹைட்ரசோஜேத் தருகிறது. விஜேவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜஞல் ஹைட்ராக்சி அமிலமாக ஒடுக்கப்படுகிறது. லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவால் ஒடுக்கப்பட்டு டையாலேத் (Diol) தருகிறது.

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் :

இது ஒரு முக்கிய β-கீட்டோ எஸ்டராகும். எத்தில் அசெட்டேட்டுவின் கிளாசன் சுருக்கு விஜேயால் இது பெறப்படுகிறது. இரண்டு எத்தில் அசெட்டேட்டு மூலக்கூறுகள் வீரியமுள்ள காரமான எத்தாக்சைடு [அயனியின் முன்னிலையில் சுருக்கு விஜேக்கு உட்படுகின்றன.

தயாரிப்பு

(i) *கிளாசன் சுருக்கு விஜே*

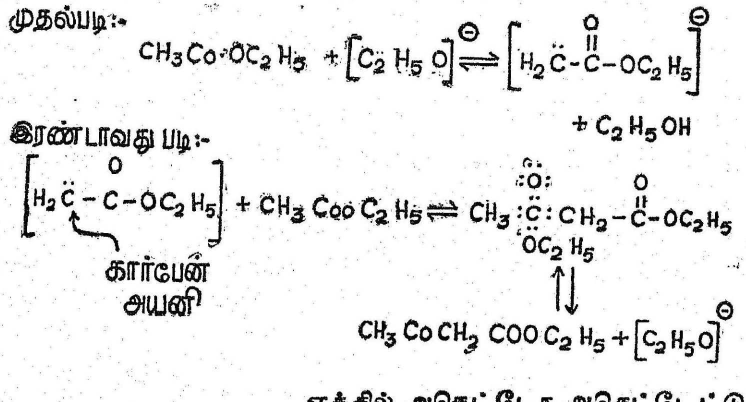
$$2\,CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5ONa \xrightarrow[\text{dil CHl}]{\text{அமிலம்}} CH_3COCH_2\cdot COOC_2H_5 + NaCl + 2C_2H_5OH$$

தூய்மையான உலர்ந்த எத்தில் அசேட்டேட்டும் சிறிது எத்தில் ஆல்கஹாலும் காய்த்து வடிக்கும் குடுவையில் எடுத்துக் கொண்டு, எத்தில் அசெட்டேட்டுவின் எடையில் பத்தில் ஒரு

பாகம் சோடியம் உலோகத் தூளைச்சேர்த்து, ஆவிமீள் குளிர் கலத்தையுடைய தக்கையால் மூட வேண்டும். வினை முதலில் மெதுவாக ஆரம்பித்து பிறகு கிளர்வு கொண்டு ஹைட்ரஜனை வெளிவிட்டு தானுக கொதிக்கிறது. அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் சோடியம் உப்பும் சோடியம் எத்தாக்சைடுவும் சேர்ந்து திண்மமாக படிகிறது. இதை நீர்த்த அமிலத்தால் (1 : 1 அசெட்டிக் அமிலம்) கிடைத்தால் எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு கிடைக்கிறது. பூரித சோடியம் குளோரைடு கரைசலில் இக் கலவையை ஊற்றினுல் எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டும் (வினைபடாத) எண்ணெய் போல் பிரிகின்றன. இவைகளை பிரித்தெடுத்து காய்ச்சி வடித்து தூய்மையாக்க வேண்டும். எத்தில் அசெட்டேட்டுவின் கொதிநிலை 78°C, எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டின் கொதிநிலை 181°C. இவையிரண்டையும் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தால் சுலபமாக பிரிக்கலாம். மேலும் தூய்மையாக்க குறையழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடிக்க வேண்டும்.

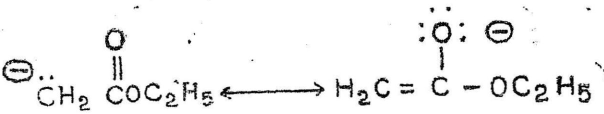
கிளாசன் சுருக்கு வினையின் வழிமுறை

இவ்வினை கார்பேன் அயனியின் வழியாக நடைபெறுகிறது



எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு

முதல் எத்தில் அசெட்டேட்டு மூலக்கூறுவின் α-ஹைட்ரஜன், காரத்தின் உதவியால் நீக்கப்பட்டு, கார்பேன் அயனி (carbanion) ஏற்படுகிறது. கார்பேன் அயனி இரண்டு அமைப்பின் உடன் இசைவு கலப்பாகும். (resonance hybrid). அவ்வமைப்பு :-



எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டுவின் பண்புகள்

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் நிறமற்ற நீர்மம். கொதி நிலை 181°C, கொதிநிலையில் சிறிது சிதைகிறது. பழத்தின் நறுமணமுடையது. நீரில் சொற்பமாக கரையும். ஆல்கஹாலிலும் ஈதரிலும் சுலபமாக கரையும். வாசனை திரவியம் செய்வதற்கும், பைராசோலோன் (Pyrazolone) சாயங்கள் செய்யவும், சுரத்தை குறைக்கவும் ஆண்ட்டிபைரீன் (anti-pyrine) என்ற மருந்து செய்யவும் பயன்படுகிறது. கீட்டோனின் வினையையும் ஆல்கஹாலின் வினையையும் தருகிறது.

கீட்டோனின் வினைகளாவன :-

ஹைட்ரஜன் சயனைடு, சோடியம் பைசல்ஃபேட்டு ஃபினைல் ஹைட்ரசைன் ($C_6H_5 \cdot NH NH_2$) ஹைட்ராக்சில் அமீன் முதலியவைகளுடன் வினைபுரிந்து வழிப் பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. ஒடுக்கினால் β-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரிக் எஸ்ட்டரை ($CH_3CH(OH)CH_2COOC_2H_5$) கொடுக்கிறது. நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் நீர்ப்பகுப்புக்குட்பட்டு அசெட்டோன், ஆல்கஹால், கார்பன்டை ஆக்சைடு மூன்றையும் கொடுக்கிறது.

ஆல்கஹாலின் வினைகளாவன :-

(a) அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரிலிருந்து, சோடியமானது, ஹைட்ரஜனை இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது. (b) காரக் கரைசலில் கரைகிறது (c) ஈனாலைப் போன்று ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் ஊதாசிகப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. (d) புரோமினுடன் சீக்கிரமாக வினைபுரிவதால் இரட்டைப்பிணைப்பு இருப்பதாகத் தெரிகிறது (e) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடு (PCl_5)வுடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ராக்சிதொகுதி பதிலீடு செய்யப்பட்டு β-குளோரோ குரோட்டானிக் எஸ்ட்டரைக் ($CH_3CCl=CHCOOC_2H_5$) கொடுக்கிறது. (f) டை அசோமீத்தேனுடன் அடைபடாத ஈதரை ($CH_3C(OCH_3)=CHCOOC_2H_5$)த் தருகிறது.

இயங்கு சமநிலை (Tautomerism)

ஹைட்ரஜன் அணுவின் இடமாற்றத்தால் மேலே கூறப்பட்ட கீட்டோ ஐசோமரும், ஈனால் ஐசோமரும் தோன்றுகின்

றன. இம்மாதிரி ஐசோமர்களை டாட்டோமர் (Tautomer) என்று கூறுவர். இம்மாதிரி இயங்கு சமநிலையை அசெட்டால்டிஹைடு, அசெட்டோன், அசெட்டமைடு, நைட்ரோமீத்தேன் முதலிய சேர்மங்களில் காணலாம்.

எத்தில் அசெட்டேட்டு

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \rightleftharpoons \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_3C}} = CH{\cdot}COOC_2H_5$$

கீட்டோ வடிவம் (ketoform) — ஈனல் வடிவம் (enol form)

ஈன் (en) என்பது இரட்டைப்பிணைப்பையும், ஆல் (ol) என்பது ஆல்கஹாலையும் காட்டுகிறது. ஈனல் வடிவத்தின் இடம் மாறும் ஹைட்ரஜன் அணு ஆக்சிஜனுடன் இருக்கிறது. கீட்டோ வடிவத்தில் அந்த ஹைட்ரஜன் அணு கார்பனுடன் இருக்கிறது. இயங்கு சமநிலையில் வெவ்வேறு வடிவ அமைப்பில் ஐசோமர்கள் தனித்திருக்கின்றன. உடன் இசைவி (resonance)ல் வெவ்வேறு உள்ளமைப்புள்ள வடிவங்கள் தனித்திருக்கவில்லை. சாதாரண இணைதிறன் பிணைப்பு (valency bond) முறையால் உணர்த்த முடியாததால் வெவ்வேறு வடிவமாக விருக்கலாம் என எழுதப்படுகிறது. இதுவே இயங்குசமநிலைக்கும் உடன் இசைவுக்குமுள்ள வேறுபாடாகும்.

இரு ஐசோர்மர்களையும் பிரித்தல்

எல். நார் (L.knorr) என்பவர் 1911 ஆம் ஆண்டில் கீட்டோ வடிவத்தையும் ஈனல் வடிவத்தையும் தனித்தனியாக பிரித்துக் காட்டினர். அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரை ஹெக்சேன் போன்ற ஹைட்ரோகார்பனில் கரைத்து கொண்டு—78°Cக்கு திண்ம கார்பன் டை ஆக்சைடு உதவியால் குளிர வைத்தால் கீட்டோ வடிவமானது நிறமற்ற ஊசி திண்மமாக படிகமாகிறது. அதன் உருகுநிலை—39°C, அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் சோடியம் வழிப்பொருளை ஹெக்சேன் போன்ற ஹைட்ரோ கார்பனில் வைத்துக் கொண்டு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவையைப் போக்கினல் ஈனல் வடிவம் நீர்மமாக கிடைக்கிறது. மேலும் குளிரவைத்தால் கண்ணடி போன்ற திண்மமாகபடிகிறது.

அறைவெப்ப நிலையில் 93% கீட்டோ வடிவமும் 7% ஈனல் வடிவமும் இருக்கின்றன.

சமநிலைக்கலவையிலுள்ள (Equilibrium mixture) கீட்டோ ஈனூல் கூறுகளை நிர்ணயித்தல்

ஒளிவிலகல் எண், புரோமினுடன் தரம் பார்த்தல் (titration), ஃபெர்மிக் குளோரைடுவுடன் நிற அளவியல் (colorimetric) முறை, புறச்சிவப்பு நிறமாலை, உட்கருவின் காந்த உடன் இசைவு நிறமாலை (Nuclear magnetic resonance spectrum) முதலி யவைகளால் இயங்கு சம நிலையிலுள்ள கூறுகளின் விகிதத்தை கணக்கிடலாம்.

(i) *ஒளிவிலகல் எண்முறை* (Refractive index method).

கீட்டோ வடிவத்தின் $\eta = 1.4225$ ஈனூல் வடிவத்தின் $\eta = 1.4480$ கொடுக்கப்பட்ட கலவையின் $\mu = 1.4235$ என்றால் அதிலுள்ள கூறுகளின் விகிதம் கீழ்க்கண்டவாறு

$$\text{ஈனூலின் சதவிகிதம்} = \frac{1.4235-1.4225}{1.4480-1.4225} \times 100 = \frac{0.001}{0.0225} \times 100 \approx 4$$

(ii) *புரோமினுடன் தரம்பார்த்தல்*

எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டுவின் ஈனூல் வடிவம் புரோமினுடன் நொடியில் வினைபுரியும், கீட்டோ வடிவம் மெது வாகவினைபுரியும் கொடுக்கப்பட்ட கலவையை உடனே புரோ மினுடன் தரம் பார்த்து ஈனூலின் சதவிகிதத்தை அளக்கலாம். இதற்கு குர்ட்மேயர் (kurt meyer) முறை எனப் பெயர்.

(iii) *ஃபெர்ரிக் குளோரைடுவில் நிற அளவியல்*

கலவையை பெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் சேர்த்து, காலதாமதமின்றி நொடியில். அளவறிகரைசலின் நிறத்துடன் ஒப்பிட்டு ஈனூல் வடிவின் சதவிகிதத்தை அறியலாம்.

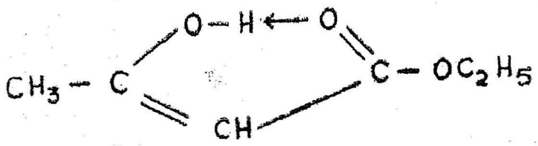
(iv) *புறச்சிதப்பு நிறமாலை* (Infrared spectroscope)

—CO— தொகுதியும், —OH தொகுதியும் வெவ்வேறு ஒளி அலை நீளத்தில் ஒளியை உட்கவர் (absorb)கின்றன. உட்கவர் நிறமாலையுன் செறிவு (intensity) கீட்டோ, ஈனூல் கூறுகளின் அடர்வுக்கு நேர் விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.

குறிப்பு

அறைவெப்ப நிலையில் 7 சதவிகிதம் ஈனூலே காணப்படு கிறது. ஈனூல் கீட்டோ, வடிவங்களின் [சதவிகிதம் கரைப்

பானைப் பொருத்ததாக விருக்கிறது. கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலத்தின் ஈனுல் வடிவத்தின் சதவிகிதம் 5.7 ஹெக்சேனில் ஈனுல் வடிவம் 48% வரையில் காணப்படுகிறது. ஈனுல் வடிவம் கொடுக்கிணைப்பைத் (chelation) தருகிறது. கீழே காண்க:



கொடுக்கிணைப்பு, கீட்டோனிலிருந்து ஈனுலாக மாறுவதற்கு உதவுகிறது. ஆனுல் நீர் அல்லது ஆல்கஹால் கூடவிருப்பின் இவை எஸ்ட்டருடன் இணக்கத்தைக் (association) கொடுப்பதால் இவைகளின் முன்னிலையில் எஸ்ட்டரின் கொடுக்கிணைப்புதடைபடுகிறது. ஆகையால்தான் நீருடன் இருக்கும் பொழுது ஈனுலின் சதவிகிதம் 2 ஆக குறைந்திருக்கிறது.

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரிலிருந்து மற்ற சேர்மங்களை தொகுத்தல்:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2COOC_2H_5$ என்ற அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டரிலுள்ள $—CH_2—$ தொகுதி கார்போனைல் தொகுதிக்கும், கார்பாக்சி தொகுதிக்கும் நடுவில் இருக்கிறது. இவை இரண்டும் எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகளாகும். நடுவிலிருக்கும் $—CH_2—$ தொகுதி கிளர்வுள்ளதாகிவிடுகிறது. அதிலுள்ள ஹைட்ரஜனை சோடியம் அணுவால் பதிலீடு செய்யலாம். இதற்கு பெரும்பாலும் சோடியம் எத்தாக்சைடு (C_2H_5ONa) பயன் படுத்தப் படுகிறது. இந்த சோடியம் வழிப்பொருளே மற்ற சேர்மங்களை தொகுக்க பேருதவியாகவிருக்கிறது.

(i) *அல்க்கைல் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரைத் தயாரித்தல்:-*

எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டுவின் சோடியம் வழிப்பொருள், அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன், வினைபுரிந்து ஒற்றை அல்க்கைல் எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டுவைத் தருகிறது.

$$CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + C_2H_5I \longrightarrow CH_3COCH(C_2H_5(COOC_2H_5 + NaI)$$

மறுபடியும் அதே வினையை புரிந்து இரு அல்க்கைல் தொகுதிகளைப் புகுத்தலாம்,

$$CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5 + \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3COCNa(C_2H_5)COOC_2H_5$$

$$CH_3COCNa(C_2H_5)COOC_2H_5 + C_2H_5I \longrightarrow CH_3COC(C_2H_5)_2COOC_2H_5 + NaI$$

(ii) *அசெட்டைல் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரைத் தயாரித்தல்*

$$CH_3COCHNaCOOC_2H_5 - CH_3COCl \longrightarrow (CH_3CO)_2CHCOOC_2H_5 + NaCl$$

டை அசெட்டோ எத்தில் அசெட்டேட்டு

இங்கு அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் சோடியம் வழிப் பொருள் அசெட்டைல் குளோரைடுவுடன் வினைபுரிகிறது.

(iii) *கொழுப்பு அமிலத்தை தயாரித்தல்*

இதை அமில நீரால் பகுப்புக்கு (acid hydrolysis) முறையென்றும் கூறுவர். நீராற் பகுப்புக்கு பயன்படும் கரணி அடர்ந்த பொட்டாஷ்-ஆல்கஹால் கரைசலாகும்.

$$CH_3CO \vdots CHR \quad CO \vdots O \; C_2H_5 \xrightarrow[\text{ஆல்கஹால் கரைசல்}]{\text{பொட்டாஷின்}} CH_3COOH + RCH_2COOH + C_2H_5OH$$

$$OH \vdots H \qquad OH \vdots H$$

அசெட்டிக் அமிலம்   கொழுப்பு அமிலம்

(iv) *கீட்டோனைத் தயாரித்தல் :*

இதை கீட்டோன் நீரால்பகுப்பு (ketonic hydrolysis) என்பர். இதில் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் அல்லது அதன் அல்க்கைல் வழிப்பொருள், நீர்த்த சல்.ஃபூரிக் அமிலம் அல்லது நீர்த்த பொட்டாஷ்–நீர்க்கரைசலால், நீராற் பகுக்கப்பட்டு கீட்டோனை விளைவிக்கிறது.

$$CH_3\;CO\;CHR \vdots CO \vdots O\,C_2H_5 \xrightarrow[\text{ரிக்அமிலம்}]{\text{நீர்த்தசல்.ஃபூ}} CH_3COCH_2R + CO_2 + C_2H_5OH$$

$$H \vdots O \vdots H$$

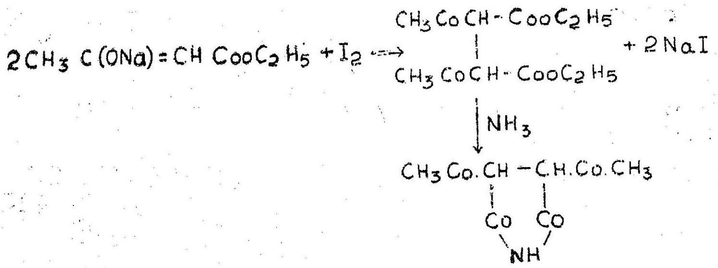
கீட்டோன்

(v) *வளைய சேர்மங்கள் தயாரிப்பு*

பிர்ரோலி (Pyrrole) *வழிப்பொருள்*

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டரின் சோடியம் வழிப் பொருள் முதலில் அயோடினுடன் வினை புரிகிறது. கிடைத்த

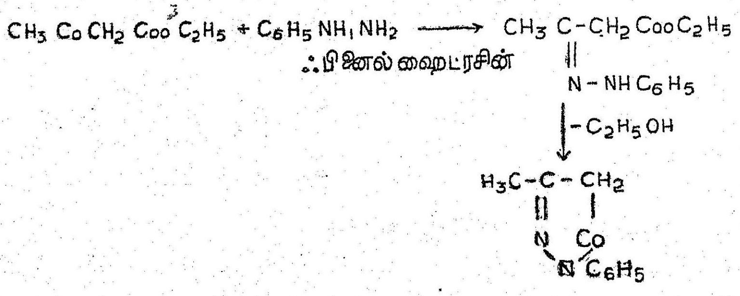
விளைபொருளை அமோனியாவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் பிர்ரோல் கிடைக்கும்.



பிர்ரோல் வழிப்பொருள்

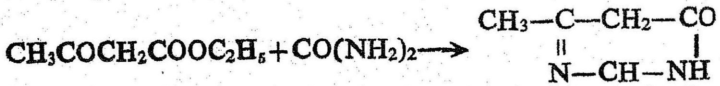
பைராசோல் (Pyrazole) வழிப்பொருள்

எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டுவை ∴பினைல் ஹைட்ர சீனுடன் வினைபுரியச் செய்தால் பைராசோல் வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது.



பிரிமிடின் (Pyrimidine) வழிப்பொருள்

யூரியாவுடன் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் வினை புரிந்து பிரிமிடின் வழிப்பொருளைத் தருகிறது.



மெத்தில்-டைகீட்டோ-பிரிமிடின்
(methyl-diketo-pyrimidine)

14·6. *அடைபடாத அமிலங்கள்* (unsaturated acids).

முக்கிய அடைபடாத அமிலங்கள் (a) அக்ரிலிக் அமிலம் (acrylic acid) (b) குரோட்டானிக் அமிலம். (crotonic acid) (c) ஒலியிக் அமிலம் (oleic acid) முதலியவையாகும்.

14-6. (a) *அக்ரிலிக் அமிலம்*, CH = CHCOOH.

தயாரிப்பு

(i) β-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியானிக் அமிலத்தை காய்ச்சி வடித்தால் அக்ரிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_2(OH)CH_2COOH \longrightarrow CH_3 = CH{\cdot}COOH + H_2O$$

β-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியானிக் அமிலம் → அக்ரிலிக் அமிலம் (acrylic acid)

(ii) ∝-அல்லது β-புரோமோ புரொப்பியானிக் அமிலத்தை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்து பெறலாம்.

$$CH_2BrCH_2COOH + KOH \longrightarrow CH_2 = CHCOOH + KBr + H_2O$$

அக்ரிலிக் அமிலம்

(iii) அசெட்டிலீன், கார்பன் மானுக்சைடு, நீர் முதலிய மூன்றையும் நிக்கல் கார்போனைல் (Ni(CO)$_4$) முன்னிலையில் வா. ம.அ.வில் வினைபுரியச் செய்து பெறலாம்.

$$CH \equiv CH + CO + H_2O \longrightarrow CH_3 = CH{\cdot}COOH$$

அக்ரிலிக் அமிலம்

(iv) அக்ரோலீன் அல்லது அல்லைல் ஆல்கஹாலை சில்வர் ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அக்ரிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_2 = CH{-}CH_2OH \xrightarrow{O} CH_2 = CH{-}CHO \xrightarrow{O} CH_2 = CHCOOH$$

அல்லைல் ஆல்கஹால் → அக்ரோலின் → அக்ரிலிக் அமிலம்

(v) மெத்தில் லாக்ட்டேட்டுவை அசெட்டைல் ஏற்றம் (acetylation) செய்தால் அசெட்டைல் மெத்தில் லாக்ட்டேட்டுவைக் கொடுக்கிறது. இதை சூடுபடுத்தினால் மெத்தில் அக்ரிலேட்டு கிடைக்கிறது.

$$CH_3CH(OH)COOCH_3 \xrightarrow{CH_3COCl} CH_3CH(OCOCH_3)COOCH_3$$

மெத்தில் லாக்ட்டேட்டு → அசெட்டைல் மெத்தில் லாக்ட்டேட்டு

$$CH_3CH(OCOCH_3)COOCH_3 \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்து}} CH_2 = CHCOOCH_3$$

மெத்தில் அக்ரிலேட்டு

அக்ரிலிக் அமிலத்தின் பண்புகள்

நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 140°C. நீருடன் சுலபமாக கரையும். ஒரே இடத்தில் வைத்திருந்தால் பலபடியாகி திண்ம மாக மாறுகிறது. புரொப்பியானிக் அமிலத்தை விட வீரிய முள்ளது. புரொப்பியானிக் அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலி $k=1{\cdot}4\times10^{-5}$. அக்ரிலிக் அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலி $k=5{\cdot}5\times10^{-5}$. அக்ரிலிக் எஸ்ட்டரும், அமைடுவும் பலபடியாகி அக்ரிலிக் பிளாஸ்டிக்குகளை கொடுக்கிறது. ஒளி புகும் தன்மை யுடையவைகளாக விருப்பதால் இந்த பிளாஸ்ட்டிக்குகள் லென்ஸ், செயற்கை கண் முதலியவைகள் செய்யப் பயன்படு கின்றன.

வினைகள்

(i) ஹைட்ரஜனுடன் கூடி புரொப்பியானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. புரோமினுடன் கூடி டை புரோமோ புரொப்பி யானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது, ஹாலஜன் அமிலத்துடன் கூடி β-ஹைலாலஜன் புரொப்பியானிக் அமிலத்தை கொடுக்கிறது

$$CH_2=CH{\cdot}COOH + 2H \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

அக்ரிலிக் அமிலம் → புரொப்பியானிக் அமிலம்

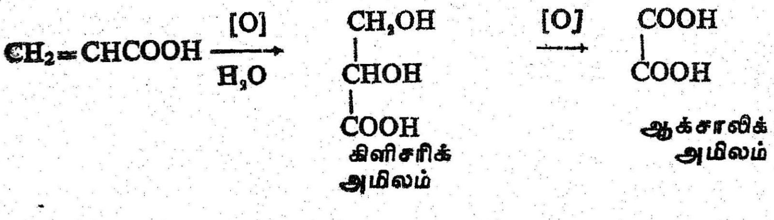
$$CH_2=CHCOOH + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCHBrCOOH$$

டை புரொமோ புரொப் பியானிக் அமில்ம்

$$CH_2=CHCOOH + HBr \longrightarrow CH_2Br{\cdot}CH_2COOH$$

β-புரோமோ புரெப் பியானிக் அமிலம்

(ii) நீர்த்த பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசல் கிளி சரிக் அமிலத்தைக் (glyceric acid) கொடுக்கிறது. கிளிசரிக் அமிலத்தை மேலும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆக்சாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



14-6. (b) குரோட்டானிக் அமிலம் (Crotonic acid), $CH_3CH=CHCOOH$.

தயாரிப்பு

(i) β-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தினால் குரோட்டானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\underset{\beta\text{-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலம்}}{CH_3\cdot CH(OH)CH_2COOH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{குரோட்டானிக் அமிலம்}}{CH_3CH=CHCOOH}$$

(ii) ∝-புரோமோ பியூட்டிரிக் அமிலத்துடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலை வினை புரியச் செய்தால் HBr நீக்கப்பட்டு குரோட்டானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\underset{\propto\text{-புரோமோ பியூட்டிரிக் அமிலம்}}{CH_3\cdot CH_2CHBrCOOH} \xrightarrow{-HBr} \underset{\text{குரோட்டானிக் அமிலம்}}{CH_3CH=CH\cdot COOH}$$

(iii) குரோட்டான் ஆல்டிஹைடுவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் குரோட்டானிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$\underset{\text{குரோட்டான் ஆல்டிஹைடு}}{CH_3CH=CH\cdot CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{குரோட்டானிக் அமிலம்}}{CH_3CH=CH\cdot COOH}$$

(iv) அசெட்டால்டிஹைடுவை மாலோனிக் அமிலத்தின் கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலுடன் 100°Cல் வினை புரியச் செய்தால் அடைபடாத ஈர்உப்பு மூலத்திறனுள்ள (dibasic) அமிலமொன்று கிடைக்கிறது. இதை சூடுபடுத்தினால் குரோட்டானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3CHO+\underset{\text{மலோனிக் அமிலம்}}{H_2C(COOH)_2} \longrightarrow CH_3CH=C(COOH)_2 \longrightarrow \underset{\text{குரோட்டானிக் அமிலம்}}{CH_3CH=CHCOOH}+CO_2$$

குரோட்டானிக் அமிலத்தின் பண்புகள்

குரோட்டானிக் அமிலம் சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிசத்தைக் கொடுக்கிறது.

$CH_3—C—H$	$CH_3—C—H$
‖	‖
$H—C—COOH$	$HOOC—C—H$
குரோட்டானிக் அமிலம்	ஐசோ குரோட்டானிக் அமிலம்
உருகுநிலை 72°C.	உருகுநிலை 15°C
(டிரான்ஸ் வடிவம்)	(சிஸ்வடிவம்)

குரோட்டானிக் அமிலம் ($k=2\times10^{-5}$) ஐசோகுரோட்டானிக் அமிலத்தைவிட ($k=3{\cdot}6\times10^{-5}$)வீரியம் குறைந்தது.

குரோட்டான் எண்ணெய் (croton oil) குரோட்டானிக் அமிலத்தின் கிளிசரைடாகும். இரண்டு ஐசோமர்களையும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆக்சாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இரண்டையும் ஒடுக்கினால் n-பியூட்டிரிக் அமிலமே கிடைக்கப் பெறுகிறது.

14-6. (c) *ஒலியிக் அமிலம்* (oleic acid), $C_{18}H_{34}O_2$.

ஒலியிக் அமிலத்தின் கிளிசரைடு, சுமார் 80 சதவிகிதம் வரையில், ஆலிவ் எண்ணெய்யில் இருக்கிறது. எண்ணெய்களிலும் கொழுப்புகளிலும் ஒலியிக் அமில கிளிசரைடுகள் கிடைக்கின்றன. ஆலிவ் எண்ணெய்யின் சோப்பு ஆக்குதலால் (Saponification) ஒலியிக் அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

பண்புகள்

ஒலியிக் அமிலம் சிஸ்வடிவத்திலிருக்கிறது, நைட்ரஸ் அமிலம் அதை டிரான்ஸ் வடிவமான எலெய்டிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது. எலெய்டிக் அமிலம் ஒலியிக் அமில்த்தை விட நிலைத் தன்மையானது.

$CH_3(CH_2)_7C—H$	HNO_2	$CH_3(CH_2)_7—C—H$
‖	⟶	‖
$HOOC(CH_2)C{\cdot}H$		$H—C—(CH_2)_7COOH$
ஒலியிக் அமிலம்		எலெய்டிக் அமிலம்
உருகுநிலை 14°C		(Elaidic acid)
		உருகுநிலை 51°C.

ஒலியிக் அமிலம் மஞ்சள் நிற நீர்மம். ருசியற்றது. வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால்

ஸ்டியரிக் அமிலமாக $C_{18}H_{36}O_2$ மாறுகிறது. ஸ்டியரிக் அமிலம் ஒரு திண்மமாகும். ஒலியிக் அமிலம் காற்றினுல் ஆக்சிஜனேற்றம் மடைந்து சீண்டல் நாற்றத்தைக் கொடுக்கிறது.

ஒலியிக் அமிலத்தில் ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பது ஓசோன் பகுப்பாலும் (ozonolysis), ஹைட்ரஜனேற்றத்தாலும், புரோமின் ஏற்றத்தாலும், ஆக்சிஜனேற்றத்தாலும் அறியப் படுகிறது.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot(CH_2)_7—C—H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ HOOC(CH_2)_7—C—H \end{array} \xrightarrow[HNO_3]{\text{ஆக்சிஜனேற்றம்}} CH_3(CH_2)_7COOH +$$

ஒலியிக் அமிலம்

பிலார்கோனிக் அமிலம் (Pelargonic acid)

$HOOC(CH_2)_7COOH$

அசிலேயிக் அமிலம் (azelaic acid)

ரிசினேலியிக் அமிலம் (Ricinoleic acid), $C_{18}H_{33}(OH)O_2$

இது 12-ஹைட்ராக்சி ஒலியிக் அமிலமாகும். இது கிளிசரைடுவாக ஆமணக்கு எண்ணெய்யில் (castor oil) கிடைக்கிறது இது ஆகாய விமானத்தில் மசகு எண்ணெய்யாக பயன்படுகிறது. நைட்ரஸ் அமிலம் இதை டிரான்ஸ் ஐசோமரான ரிசினெலெயிடிக் அமிலமாக் (Ricinelaidic acid) மாற்றுகிறது.

இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்பையுடைய லினேயிக் அமிலமும், (linoleic acid) $C_{18}H_{32}O_2$, மூன்று இரட்டைப் பிணைப்பையுடைய லினேலினிக் அமிலமும் (linolenic acid) ஆளி விதை எண்ணெயில் கிடைக்கின்றன. ஆகாரத்தில் அடைபடாத எண்ணெய்கள் தேவை. இல்லாவிடில் சரும நோய் உண்டாகும். அடைபடாத அமில கிளிசரைடுகளே வர்ணம் பூசும் எண்ணெய்களின் உலரும் தன்மைக்கு (drying property) காரணம்.

வினுக்கள்

1. அக்ரிலிக் அமிலம் தயாரிப்பது எப்படி ? புரோமின், HCl பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு முதலியவை அத்துடன் எவ்வாறு வினை புரிகின்றன.

2. இயங்கு சமநிலை என்றுல் என்ன ? விவரி ?

3. அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் உதவியால் (a) மெத்தில் எத்தில் கீட்டோன் (b) புரொப்பியானிக் அமிலம் முதலியவைகளை தயாரிப்பது எவ்வாறு ?

4. ஹைட்ராக்சி அமிலங்களை தயாரிப்பது எப்படி? α, β, γ,-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களை சூடுபடுத்துவதால் விளையும் பொருள்கள் யாவை ?

5. லாக்ட்டிக் அமிலம் தயாரிப்பது எப்படி ? அது எப்படி ஆல்கஹாலாகவும் அமிலமாகவும் வினைகளைக் கொடுக்கிறது.

6. மானோ குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தை தயாரிப்பது எப்படி ? அதன் முக்கிய வினைகளைக் கூறு.

7. கிளைசீனை தயாரிப்பது எப்படி ? அது எவ்வாறு அமிலமாகவும், காரமாகவும் வினைபுரிகிறது. அமினோ அமிலத்தின் முக்கியத்துவம் என்ன ? கொடுக்கப்பட்ட மாதிரியில் கிளைசீனின் அளவை நிர்ணயிப்பது எவ்வாறு ?

15. வேதிப்பிணைப்பு

(Chemical bond)

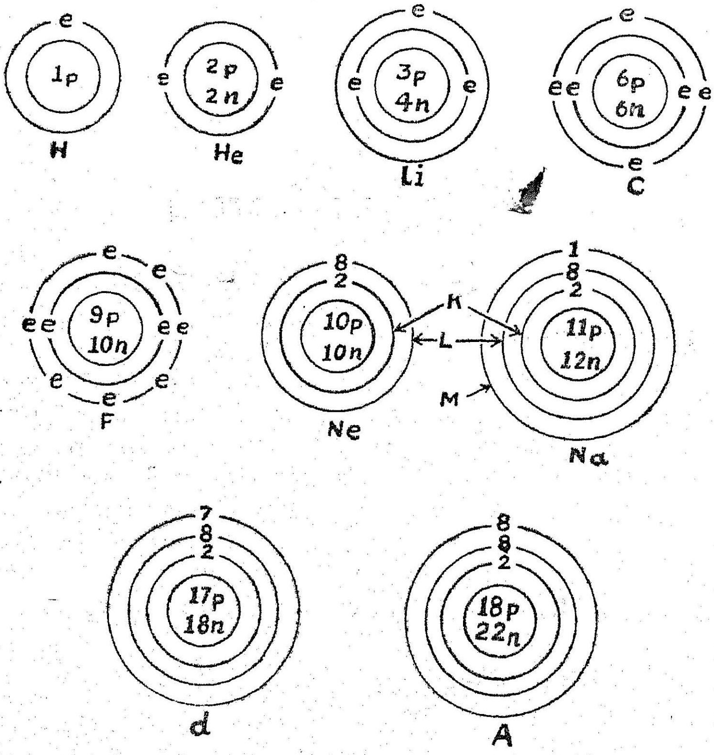
15-1. *பிணைப்புகள்*

அணு அமைப்பையும் இணைதிறனையும் பற்றி கூறும் பொழுது மூன்று அடிப்படைகளான புரோட்டோன், நியூட்ரான், எலெக்ட்ரான் என்பவை முக்கியமானவையாகும். அணுவின் உட்கருவின் நேர்மின் சுமையை நிர்ணயிப்பது புரொட்டானாகும். இதை டுநிலையாக்க இதற்கு சமமாக எண்ணிக்கையுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் உட்கருவின் வெளியே இருக்கின்றன. நியூட்ரான்கள் அணுவின் நிறையைக் கொடுக்க உதவுகிறது. இவை புரொட்டானுடன் உட்கருவில் இருக்கின்றன.

சில எளிய அணுக்களின் உள்ளமைப்பு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது, உள் கூடுவின் பெயர் K-கூடு (K-shell). ஹைட்ரஜனுக்கு மேலுள்ள எல்லா தனிம அணுக்களிலும் K-கூட்டில் இரு எலெக்ட்ரான்களிருக்கின்றன. அடுத்த கூடு L-கூடாகும். இதில் ஒட்டு எலெக்ட்ரானுக்கு மேல் இருக்கமுடியாது. மூன்றுவது கூடு M-கூடாகும் இதில் அதிகமாக 18 எலெக்ட்ரான்களே இருக்கமுடியும், ஹீலியம். நியான், ஆர்கான் போன்ற மந்த வாயுக்களின் ஒவ்வொரு கூடும் நிரம்பியிருக்கிறது- நிரப்பப்பட்ட கூடு எலெக்ட்ரானை இழக்கவோ, எடுக்கவோ, முடியாது. மற்ற அணுக்களுடன் எலெக்ட்ரானை பங்கீடு செய்து கொள்ளவும் முடியாது. ஆகையால் இவை வினைகளைக் கொடுக்காது, மந்தவாயுக்களாகவிருக்கின்றன,

வேதிவினையை நிர்ணயிப்பது வெளிக் கூட்டிலிருக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையாகும் வெளிக்கூட்டை இணைதியன் கூடு (valency shell) என்றும் கூறுவர், அணுப்பிணைப்பின் பொழுது எலெக்ட்ரானை ஒரு தனிம அணுவிலிருந்து மற்

ஒரு தனிய அணுவுக்கு மாற்றலாம். இப்பிணைப்பை மின்வலுப் பிணைப்பு என்கிறோம். இரு தனிம அணுக்களிடையே எலெக்ட்



15-1. சில எளிய அணுக்களின் உள்ளமைப்பு

ரான்கள் பங்கீட்டுக் (share) கொள்ளப்படலாம். இப்பிணைப்பை சமவலுப்பிணைப்பு என்கிறோம்.

15-2 *மின் வலுப்பிணைப்பு* (Electrovalent bond)

இணைதிறனுக்கும் எலெக்ட்ரானுக்குமுள்ள உறவினை விளக்க கொள்கையை வகுத்தவர்கள் 1916ஆம் ஆண்டில் காஸல் என்பவரும் ஜி என் லூயி என்பவருமாவர். காஸல் மின் வலுப்பிணைப்பை விளக்க தன் கொள்கையை பயன் படுத்தினர் ஜி.என் லூயி சமவலுப்பிணைப்பை விளக்க இக்கொள்கையை பயன் படுத்தினர். வேதிச்சேர்க்கையின் போது ஒவ்வொரு தனிம அணுவும் மந்தவாயு (He, Ne, A, Kr, Xe, Rn)வின் புறக்

கூட்டு எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற விழைகின்றனவென் பதே இக்கொள்கையின் அடிப்படையாகும்.

சோடியம் அணுவின் வெளிப்புறக் கூட்டில் ஒரு எலெக்ட் ரான் (2,8,1)உள்ளது. சோடியமும், ஃபுளோரினும் (2,7) சேரும் பொழுது சோடியம் அணுவிலிருந்து ஒரு எலெக்ட்ரான் ஃபுளோ ரினுக்கு மாற்றப்படுகிறது. இதனால் சோடியமும் ஃபுளோரினும் மந்தவாபுவின் நியான் (2,8) உணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை மாறுகின்றன.

$$\underset{2,\,8,\,1}{Na} + \underset{2,7}{F} \longrightarrow \underset{2,8,\;2,8}{Na^{+}F^{-}}$$

சோடியம் உட்கருவின் மின் சுமை 11 நேர்மின் சுமையாகும். சேர்க்கைக்குப்பிறகு சோடியத்தின் உட்கருவைச் சுற்றி பத்து (2,8) எலெக்ட்ரான்களே இருக்கின்றன. ஆகையால் சோடி யம் அணு ஒரு நேர்மின் அயனியாகிவிட்டது. புளோரின் உட் கருவின் மின் சுமை 9 நேர்மின் சுமையாகும். சேர்க்கைக்கு பிறகு உட்கருவைச் சுற்றி பத்து எலெக்ட்ரான்களிருக்கின்றன. ஆகையால் ஃபுளோரின் உணு ஒரு எதிர்மின் அயனியாகி விடுகிறது. சோடியம் நேர்மின் அயனியும், ஃபுளோரின் எதிர் மின் அயனியும் நிலைமின் கவர்ச்சியால் (electrostatic attraction) பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

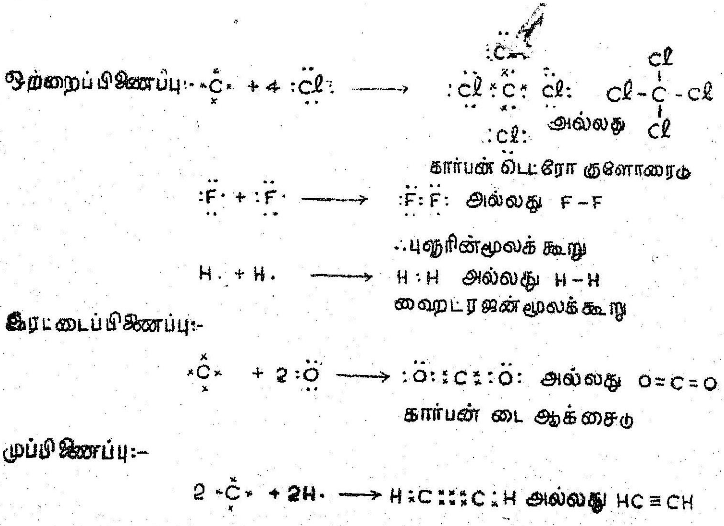
15-1-(b) *சகவலுப்பிணைப்பு* (covalent bond)

கார்பனின் எலெக்ட்ரான்கள் 2,4 என்ற முறையில் இருக்கின்றன. உள் கூட்டில் 2 எலெக்ட்ரான்களும், வெளிக் கூட்டில் எலெக்ட்ரான்களும் இருக்கின்றன. ஒரே ஒரு உள் கூடு இருப்பதால் வெளி நான்கு எலெக்ட்ரான்களுக்கும் உட் கருவிற்குமுள்ள கவர்ச்சி அதிகம். இவை நான்கும் இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களாகும். இவைகளை நீக்கமுடியாததால் அயனிப் பிணைப்பு (மின் வலுப்பிணைப்பு ஏற்படாது. சமவலுப்பிணைப்பி லேயே தான் சேர்க்கை இருக்கமுடியும்.

சமவலுப்பிணைப்பை விளக்கியவர் ஜீ.என் லூயி என்ற விஞ்ஞானியாவார். அவரது கொள்கைக் கிணங்க பிணைப்பில் ஈடுபடும் இரண்டு அணுக்களுக்கு நடுவில் எலெக்ட்ரான் இரட்டை இருக்கிறது. ஒரு எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒரு பிணைப் புக்கு சமம். இரட்டைப்பிணைப்பாக (double bond)விருந்தால் இரண்டு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இரு அணுக்களுக்கும் நடுவில் இருக்க வேண்டும். மூப்பிணைப்பாகவிருந்தால் மூன்று

எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இருக்கவேண்டும். ஒவ்வொரு எலெக்ட்ரான் இரட்டையிலும் ஒரு எலெக்ட்ரான் ஒரு திக்கில் சுழன்றால் மற்றொரு எலெக்ட்ரான் நிக்கல் சுழலுகின்றது. (psin) அலை இயக்கவியலின் (wave mechanics) படி இது நிரூபிக்கப் பட்டுள்ளது.

சமவலுப்பிணைப்பு சேர்மங்களில் ஒவ்வொரு அணுவைச் சுற்றிலும் எட்டு எலெக்ட்ரான்களே இருக்கும்.



x − கார்பனின் வெளி எலெக்ட்ரான்கள் அசெட்டிலீன்
• − மற்ற அணுக்களின் வெளி எலெக்ட்ரான்கள்

மேலே சொன்ன ஒவ்வொரு பிணைப்பிலும் ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றி எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதை கவனிக்க வேண்டும்.

15-1-(c) *மின் வலுப்பிணைப்பு சேர்மத்திற்குள், சமவலுப்பிணைப்புச்சேர்மத்திற்கும் பண்புகளில் வேறுபாடு:-*

(i) மின் வலுப்பிணைப்பு திடப்பொருளை உருக்கித் திரவமாக மாற்றினாலோ, அல்லது தகுந்த கரைப்பானில் படிகத்தைக் கரைத்து கரைசலாக மாற்றினாலோ, மின் புலத்தில், அயனிகள் சுதந்திரமாக நகருவதைக் காணலாம். இதனால் மின்னோட்டத் டத்தைக் கடத்துகின்றன, சமவலுப்பிணைப்பு சேர்மங்கள் மின்னோட்டத்தைக் கடத்துவதில்லை.

(ii) மின்வலுப்பிணைப்பு சேர்மங்கள் படிகநிலையில் மூலக்கூறாக இருப்பதில்லை. அயனிகளாகவிருக்கின்றன. சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் சோடியம் அயனிகளும் குளோரின் அயனிகளும் நிலைமின் கவர்ச்சியால் பின்னிப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஆகவே அவைகளின் உருகுநிலையும், கொதிநிலையும் அதிகமாக உள்ளன. சமவலுப்பிணைப்பு சேர்மங்களில் திட நிலையிலும் மூலக கூறுகளாகவே உள்ளன. மூலக்கூறுகள் பிணைப்பதற்கு பயன்படும் விசை வாண்டர் வால் விசை (vander waal's force) யாகும். இக் கவர்ச்சி விசை பலஹீனமானது. ஆகையால் சம வலுப்பிணைப்பு சேர்மங்கள் குறைவெப்ப நிலையில் உருகின்றன. ஆவியாகவும் மாறுகின்றன.

(iii) அயனிச் சேர்மங்கள் மின் முனையுள்ள கரைப்பான்களான நீர், ஆல்கஹால், நீர்ம அமோனியா முதலியவைகளில் கரைகின்றன. மின்முனைவற்ற கரைப்பான்களான ஹைட்ரோகார்பன்களிலும், கார்பன் டெட்ரோ குளோரைடுவிலும் அயனிச் சேர்மங்கள் கரைவதில்லை. சமவலுப்பிணைப்பு சேர்மங்கள் மின்முனைவற்ற கரைப்பான்களில் கரைகின்றன. மின்முனைவுள்ள கரைப்பான்களில் கரைவதில்லை. ஆல்கஹாலும் அசெட்டிக் அமிலம் மின்முனைவு கொண்டவையாதலால் நீரில் கரைகின்றன.

(iv) மின்வலுப்பிணைப்பில் ஸ்டீரியா ஐசோமெரிசத்தைக் காணமுடியாது சமவலுப்பிணைப்பு குறிப்பிட்ட கோணத்திலிருக்கும் பிணைப்பாதலால் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத்தைக் காணலாம்.

குறிப்பு

அலை இயக்கவியலின் படி (wave mechanics) மின் வலுப்பிணைப்பு சேர்மத்தையும், சமவலுப்பிணைப்பு சேர்மத்தையும் முற்றிலும் வேறுபடுத்த முடியாது. அனைத்துப்பிணைப்புகளிலும் மின்வலுப்பிணைப்பும், சமவலுப்பிணைப்பும் ஒருங்கே அமைந்திருக்கின்றன. சோடியம் குளோரைடு போன்ற சேர்மங்களில் அயனித்தன்மை அதிகமாகவுள்ளது. கார்பன்டெட்ரா குளோரைடு போன்ற கரிம சேர்மங்களில் சமவலுப்பிணைப்புத்தன்மை அதிகமாகவுள்ளது. நேர்மின் அயனி சிறியதாகவும் எதிர்மின் அயனி பெரியதாகவும் உள்ள சேர்மத்தில் சமவலுப்பிணைப்பின் தன்மை அதிகமாகவுள்ளது. (உ-ம்) லித்தியம் அயோடைடு. லித்தியம் அயோடைடுவின் உருகுநிலையும், கொதிநிலையும் குறைவானது ; அனேக அங்கக கரைப்பான்களில் கரைகிறது.

இப்பண்பை ஃபஜான் கொள்கை (Fajan's Theory)யின் அடிப்படையில் விளக்கலாம்.

15-1 (d) சம வலுப்பிணைப்பிலிருந்து அயனிப் பிணைப்புக்கு இடைநிலைமாற்றம் (Tansition from covalent to ionic bond)

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுவிலுள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே தன்மையுள்ளவை. சமவலுப்பிணைப்பால் சேர்க்கப்பட்டிருக்கின்றன. இருப்பினும் அப்பிணைப்பிலும் 2% அயனித்தன்மை உள்ளது. இது உடன் இசைவு (Resonance) அமைப்பால் வந்ததாகும். சமவலுப்பிணைப்பில் அயனித் தன்மை அதிகமாகவிருந்தால் அந்தப்பிணைப்பு முனைவு கொள் பிணைப்பு (polar linkage) என்று கூறப்படுகிறது. அயனிப் பிணைப்பின் தன்மை மிகக் குறைவாக காணப்படும். சமவலுப் பிணைப்பு முனைவு கொள்ளாப் பிணைப்பு (nonpolar linkage) என்று கூறப்படுகிறது.

சமவலுப்பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருக்கும் எலெக்ட்ரான் இரட்டை அண்மையிலிருக்கும் இரு அணுக்களாலும் சரிவர பங்கீடு செய்யப்படாமல் இருந்தால் அந்த பிணைப்பு முனைவு கொள் பிணைப்பாகவிருக்கும். முனைவு கொள்ளாப்பிணைப்பில் இரண்டு அணுக்களை பிணைக்கும் எலெக்ட்ரான் இரட்டை சற்றேறக் குறைவாக சரியாக அவ்விரண்டு அணுக்களாலும் பங்கீடு செய்யப்பட்டிருக்கிறது. முனைவு கொள் திறனானது இருமுனை திருப்புத்திறனால் (Dipole moment) அளக்கப்படுகிறது.

எடுத்துக் கொண்ட சேர்மத்தின் இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்யமாகவிருந்தால் சிறிதும் முனைவு கொள்ளாத சமவலுப் பெற்றிருக்கிறது என்று கொள்ள வேண்டும். H_2, F_2, Cl_2, Br_2 போன்ற தனிமங்களின் இருமுனைத்திருப்புத்திறன் பூஜ்யமாகும். ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளில் ஹாலஜனின்

சேர்மம் :	HF	HCl	HBr	HI
$\mu \times 10^{18}$ இருமுனை திருப்பித் திறன்	1·9	1·0	0·8	0·4

எதிர் மின் தன்மை அதிகமாக அதிகமாக சேர்மத்தின் இரு முனைத் திருப்புத் திறனும் அதிகமாகிறது. HFன் அயனித் தன்மை 43% என்றும், HCl பிணைப்பின் அயனித்தன்மை 17% என்றும் HBrன் அயனித்தன்மை 11% என்றும் HIன் அயனித் தன்மை 5% என்றும் கருதப்படுகிறது. (எல்.பாலிங் 1940).

15·1. (e) ஈதல் சம வலுப்பிணைப்பு (Coordinate covalency or Dative bond)

சம வலுப்பிணைப்பு சேர்மமான ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவை எடுத்துக் கொண்டால், ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு எலெக்ட்ரானையும், குளோரின் அணு ஒரு எலெக்ட்ரானையும் பிணைப்புக்காக கொடுக்கின்றன. சில பிணைப்புகளுல் பிணைப்புக்கு வேண்டிய இரு எலெக்ட்ரான்களையும் ஒரே அணு கொடுக்கும். அதை வழங்கி (donar) என்பர். பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருக்கும் மற்ரெரு அணு அதை ஏற்கிறது. இவ்வணுவை ஏற்பி (acceptor) என்பர். இவ்வகைப் பிணைப்பை ஈதல் சம வலுப் பிணைப்பு என்று கூறுவது வழக்கம். பிணைப்பில் ஈடுபட்ட எலெக்ட்ரான் இரட்டையை 'தனி இரட்டை' (lone pair) எனக் கூறுவர். ஈதல் சமவலுப் பிணைப்புக்கு மற்ரெரு பெயர் குறை முனைப்பிணைப்பு (semipolar bond). வழங்கியும், ஏற்பியும், தனித்து நிலைத்திருக்கும் தன்மையுடையதாகவிருந்து, இரண்டும் சேர்ந்து ஈதல் சமவலுப்பிணைப்பால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும் பிணைப்பு ஆயச் சமவலுப் பிணைப்பு (coordinate covalency) என்ற தனிப் பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது.

இரண்டும் தனித்தனியே நிலைதன்மையுடையதாக விருந்து பிறகு ஆயச் சமவலுப் பிணைப்பு ஏற்படின் அந்த குறை முனைப் பிணைப்பு சாதாரண பிணைப்பைப் போல் வலிவுள்ளதாக இருக்காது. தனித்தியங்க முடியாத நிலையிலுள்ள தொகுதிகளுக்கிடையில் ஏற்படும் ஈதல் சமவலுப் பிணைப்பு வலிவுள்ளதாக விருக்கும்.

குறைமுனைவு பிணைப்பு

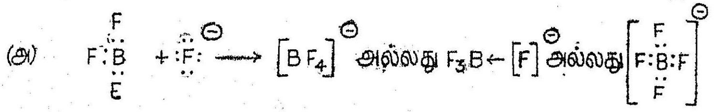
$$R_3N + :\ddot{\underset{..}{O}}: \longrightarrow R:\overset{R}{\underset{O}{\ddot{N}}}:R \text{ அல்லது } R_3N \longrightarrow O \text{ அல்லது } R_3N^{+}\!-\!O^{-}$$

மூவிணை அமீன் அமீன் ஆக்சைடு
R-அல்க்கைல்
தொகுதி

அமோனியாவானது ஆக்சிஜன் அணுவுடன் சேருவதில்லை. ஏனெனில் அமோனியாவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு எலெக்ட்ரானை தன்னிடத்தே ஈர்க்கவல்லது. ஆகையால் நைட்ரஜனிலுள்ள தனி இரட்டை எலெக்ட்ரான்கள் வேறு அணுவுடன் சேர முடிவதில்லை. NR_3ல் R தொகுதி அல்க்கைல் தொகுதியாக விருந்தால் அது எலெக்ட்ரானை வெறுத்துத் தள்ளும் இயல்பு

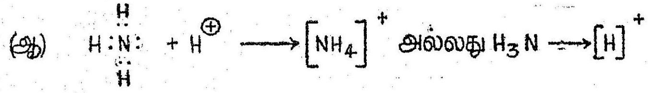
டையது. ஆகையால் NR_3லுள்ள தனி இரட்டை எலெக்ட்ரான்கள் சுலபமாக மற்ற அணுக்களுடன் சேர முடிகிறது.

ஆயச்சம வலுப்பிணைப்பு



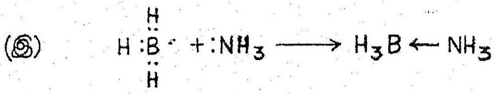
போரன் டிரை ∴புளூரைடு போரோ∴புளூரைடு அயனி

எதிர் மின் சுமை போரானுக்கு மாற்றப் படுகிறது.



அமோனியா

நேர்மின் சுமை நைட்ரஜன் அணுவின் மேல் உள்ளது.



போரான் ஹைட்ரைடு அமோனியா

(ஈ)

நைட்ரோ பென்சீனின் கொதிநிலை 208°C. ஆனால் குளோரோ பென்சீனின் கொதிநிலை 132°C. இதற்கு காரணம் நைட்ரோ பென்சீன் குறை முனைவுச் சேர்மமாக விருப்பதேயாகும்.

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ R-N\rightarrow O \end{array}$$

நைட்ரோ சேர்மம்

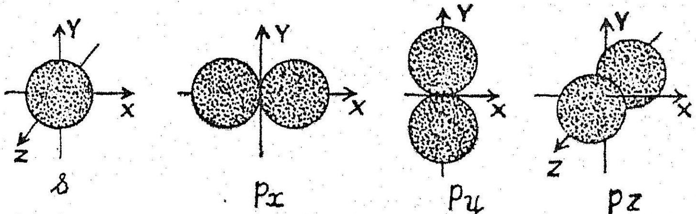
15-2. *ஆர்பிட்டல்* (Orbital) *அல்லது எலெக்ட்ரான் மண்டலம்*

15-2. (a) *அணு ஆர்பிட்டல்*

அணுவின் உட்கருவைச் சுற்றியிருக்கும் எலெக்ட்ரான்கள் K, L, M,... முறையே 1, 2, 3, ... என்ற பெயரிட்ட ஆற்றல் மட்டங்களில் வைக்கப்பட்டிருப்பதாக கருதப் பட்டிருக்கின்றன. இவைகளை K-கூடு. L-கூடு, M-கூடு..... என கூறுவதுண்டு. ±K என்பது உட்கருவின் அருகில் இருப்பது சற்று வெளியே L, பிறகு M முதலியனவிருக்கும். ஒவ்வொரு கூடுவிற்கும்,

(shell) துணைக் கூடுகள் (sub shells) உண்டு. துணைக் கூடுகளாவன—*s*, *p*, *d*, *f*. K-கூடு ஒரு துணைக்கூடை மாத்திரமுடையது, அது *s* துணைகூடாகும். L என்ற இரண்டாவதுகூடு s, p என்ற இரு துணைக் கூடுகளையுடையது. மூன்றுவது கூடு *s*, *p*, *d* என்ற மூன்று துணைக்கூடுகளை உடையது. துணைக்கூடுகளின் ஆற்றல் $s<p<d$ என்ற வரிசையிலிருக்கும். ஒவ்வொரு துணைக்கூடு அல்லது ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் எப்பொழுதும் இயங்கிக் கொண்டே இருக்கின்றன. இவ்வியக்கம் ஒரு நிர்ணயிக்கப்பட்ட புறவெளியில் (space) நடக்கிறது. இவ்வெளி ஒரு உருவத்தையுடையது. இது அணு ஆர்பிட்டல் (atomic orbital) என அழைக்கப்படுகிறது. ஒவ்வொரு அணு ஆர் பிட்டலிலும் இரண்டு எலெக்ட்ரானுக்கு மேல் இருக்காது.

முதல் ஆற்றல் மட்டத்தில் (1s) இரண்டு எலெக்ட்ரான்களேயிருக்கும். இரண்டாவது கூட்டில் (L) எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் 2s துணைக் கூட்டில் இரண்டு எலெக்ட்ரானும், 2p-துணைக்கூட்டில் ஆறு எலெக்ட்ரான்களும் உண்டு. பௌலி ஒதுக்குதல் தத்துவத்தின்படி (Pauli Exclusion Principle) ஒரு ஆர்பிட்டல் இரு எலெக்ட்ரான்களுக்கு மேல் வைத்திருக்க முடியாது. *2p* ஆர் பிட்டலிலுள்ள ஆறு எலெக்ட்ரான்களும் P_x P_y P_z என்ற முப்பது சம ஆற்றல் ஆர்பிட்டல்களில் இருக்கின்றன. இவை மூன்றின் நெடுக்கை அச்சுகளும் ஒன்றுக்



15-2. *s*, *p*-ஆர் பிட்டல்கள்

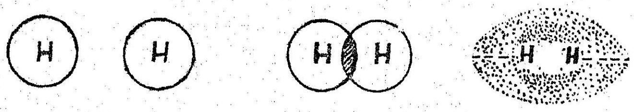
கொன்று செங்கோணத்தில் (right angle) இருக்கின்றன. இதை கீழே படத்தில் காண்க (படம் 15-2). *s*-அணு ஆர் பிட்டல் சீர்மையுள்ள கோள உருவத்தையுடையது. ஒரு *s*-ஆர் பிட்டல் மற்றொரு பெரிய *s*-ஆர்பிட்டலுக்குள் இருக்கும். *s*-ஆர்பிட்டல் நிரம்பிய பிறகே *p*-எலெக்ட்ரான் நிரம்ப ஆரம்பிக்கும். எல்லா *2p* ஆர்பிட்டல்களும் (P_x P_y P_z) ஒரு எலெக்ட்ரானையாவது பெற்ற பிறகே, ஒவ்வொரு *p*-ஆர்பிட்டலிலும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் வர ஆரம்பிக்கும். இதை ஹூண்டு விதி என்பர்.

இதை முதல் பத்து தனிமங்களில் காண்க :-

தனிமத்தின் குறியீடு	அணு எண்	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
H	1	1				
He	2	2				
Li	3	2	1			
Be	4	2	2			
B	5	2	2	1		
C	6	2	2	1	1	
N	7	2	2	1	1	1
O	8	2	2	2	1	1
F	9	2	2	2	2	1
Ne	10	2	2	2	2	2

15-2 (b) மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் (Molecular orbital)

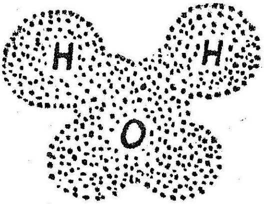
இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சேர்ந்து H_2 மூலக்கூறுவை கொடுக்கும் பொழுது இரண்டு ஹைட்ரஜன் *s*-ஆர்பிட்டல்களும் சேர்த்து σ-பிணைப்பை (sigma bond) தருகிறது. படம் (15-3)ல் H—H என்பவை ஹைட்ரஜன் அணுவின் உட்கருவின் இடத்தைக் காட்டுகிறது. அதைச் சுற்றியுள்ள புள்ளிகள் மேகம் எலெக்ட்ரான்களின் இருப்பிடத்தைக் காட்டுகிறது. இரண்டு உட்கருவின் நடுவில் எலெக்ட்ரான் மேகத்தின்



15-3. H_2 மூலக்கூறு

அடர்த்தி அதிகம். மூலக்கூறுவின் நுனியில் போகப் போக எலெக்ட்ரான் மேகத்தின் அடர்த்தி குறைவு. அணு ஆர்பிட்டலைப் போல் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களுக்கு மேல் வைத்திருக்க முடியாது. ஆகையால் சாதாரண சமவலுப் பிணைப்பில் ஒவ்வொரு அணு ஆர்பிட்டலும் ஒரு எலெக்ட்ரானைத்தான் கொடுக்க முடியும். இரண்டு அணுக்களின் ஆர்பிட்டலும் சேர்ந்து ஒரு பிணைப்புக்கு அதாவது ஒரு மூலக்கூறு ஆர்ப்பிட்டலுக்கு இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை தருகின்றன.

p-அணு ஆர்பிட்டலைக் கொண்ட மூலக்கூறு ஆர்ப்பிட்டலை நீரின் மூலக்கூறுவில் காணலாம். நீர் மூலக்கூறுவில் ஆக்சிஜனுடன் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இருசமவலுப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. ஹைட்ரஜனின் *s*-அணு ஆர்பிட்டலும் ஆக்சிஜனின் 2*p*-அணு ஆர்பிட்டல்களும் பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருக்கின்றன. நீர் மூலக்கூறுவிலுள்ள *s*-*p* மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலையும் படம் (15-3a)ல் காண்க. ஆக்சிஜனின்



15-3a நீர் மூலக கூறு

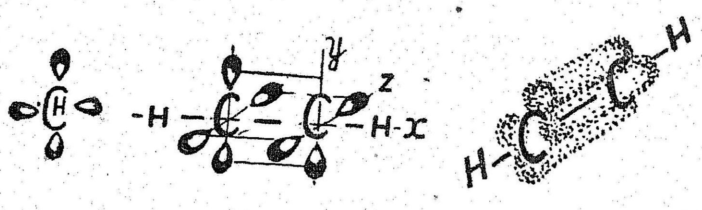
இரண்டு *p*-ஆர்பிட்டல்கள் ஈடுபட்டிருப்பதாலும் ஒரு *p*-ஆர்பிட்டலுக்கும், மற்ற *p*-ஆர்பிட்டலுக்குமுள்ள இடைகோணம் 90° ஆதலால், ஆக்சிஜன் இணைதிறன் கோணம் நீரில் 90°யாக இருக்கவேண்டுமென எதிர்பார்க்கப்பட்டது. ஆனல் 105° என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. இதற்கு காரணம் இரண்டு பிணைப்புகளின் எதிர்த்துத்தள்ளுதலும் (repulsion), ஆக்சிஜனைச் சுற்றியுள்ள நான்கு ஆர்பிட்டல்களும் இனக் கலப்பு (hybridisation) ஆவதற்கான முயற்சியுமேயாகும். ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு (H_2S) மூலக்கூறுவில் பிணைப்புக்கோணம் சல்ஃபரில் 92° 20' ஆகவிருக்கிறது. ஒருவேளை சல்ஃபர் அணு பெரியதாகவிருப்பதால் பிணைப்பு ஆர்ப்பிட்டல்கள் விலகியிருக்கின்றன. ஆதலால் எதிர்த்துத்தள்ளுதல் குறைவாகவிருக்கலாம்.

15-2 (c) எலெக்ட்ரான் ஆர்ப்பிட்டல்களின் கலப்பு (Hybridisation of electron orbitals)

(i) *sp* இனக் கலப்பு

பெரில்லியம் குளோரைடு ஒரு நெடுக்கை மூலக் கூறுவாகும் பிணைப்புகளிடையேயுள்ள கோணம் 180° பெரில்லியத்தின் 2*s* ஆர்பிட்டலில் இரு எலெக்ட்ரான்கள் உண்டு, ஒவ்வொரு பிணைப்பிலும் ஒரு அணு ஆர்பிட்டலின் ஒரு எலெக்ட்ரானே பங்கு கொள்ள வேண்டும். ஆகையால் 2*s* எலெக்ட்ரான்களில் ஒன்று 2*p* துணைக்கூட்டிற்கு கொண்டு போக வேண்டும். இப்

பொழுது இரண்டு *sp* கலப்பு எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல்கள் சமவலுப் பிணைப்புக்கு தயாராகவிருக்கின்றன. 2*s* மட்டத்திலிருந்து 2*p* மட்டத்திற்கு கொண்டு போக ஆற்றல் தேவைப்பட்டாலும் இது சமவலுப்பிணைப்பு உண்டாகும் பொழுது வெளிவரும் ஆற்றலால் ஈடு செய்யப்படுகிறது. [இம்மாதிரி *sp* கலப்பு எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டலை அசெட்டிலீனிலும் காணலாம். கார்பன் அணுவின் $2s^2$ எலெக்ட்ரான்களில் ஓர் எலெக்ட்ரான் 2*p* மட்டத்திற்கு கொண்டு வரப்படுகிறது. இப்பொழுது 2*s*, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ என்ற ஒவ்வொரு ஆர்பிட்டலிலும் ஒரு எலெக்ட்ரான் இருக்கிறது. 2*s* எலெக்ட்ரானும் 2*p*ல் ஒரு எலெக்ட்ரானும் சேர்ந்து கலந்து இரண்டு ஒன்றை-எலெக்ட்ரான் இனக் கலப்பு *sp* ஆர்பிட்டல்களை கொடுக்கிறது. இதில் ஒரு இனக் கலப்பு *sp* ஆர்பிட்டல் கார்பன்—கார்பன் பிணைப்புக்காக σ-பிணைப்பைக் கொடுக்கிறது. மற்றொரு இனக்கலப்பு *sp* ஆர்பிட்டல் ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1*s* ஆர்பிட்டலுடன் சேர்ந்து கார்பன்-ஹைட்ரஜன் σ-பிணைப்பைத் தருகிறது, எஞ்சியுள்ளது. 2*p* ஆர்பிட்டல்கள் இரண்டிலுமுள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களாகும். அசெட்டிலீனில் இரு கார்பன்களிருக்கின்றன. ஒவ்வொன்றிலும் இம்மாதிரி இரண்டு *p* எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. ஒரு கார்பனின் ஒரு *p* ஆர்பிட்டலும் மற்றொரு கார்பனின் அதே கோணத்திலுள்ள *p* ஆர்பிட்டலும் சேர்ந்து ஒரு தளத்தை ஏற்படுத்துகிறது. இம்மாதிரி இரண்டாவது *p*. ஆர்பிட்டலும் மற்றொரு தளத்தைக் கொடுக்கிறது. இரு தளங்



15-4. அசெட்டிலின் மூலக் கூறு

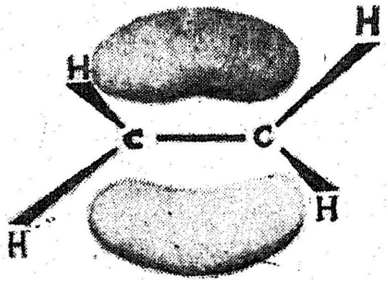
களும் ஒன்றுக்கொன்று 90°ல் உள்ளன. இவையிரண்டையும் π-பிணைப்பு என்பர். H—C—C—H என்ற நான்கு அணுக்களும் ஒரே கோட்டில் இருக்கின்றன. இரண்டு π-ஆர்பிட்டல்களும் சேர்ந்து படம் (15-4)ல் காட்டியது போல் ஒரு உருளை அமைப்பை கொடுக்கின்றன,]

(ii) sp^2 இனக் கலப்பு

போரனில் 2*s* ஆர்பிட்டலில் இரு எலெக்ட்ரான்களும் 2*p* ஆர்பிட்டலில் ஒரு எலெக்ட்ரானும் இருக்கின்றன. போரன்

டிரை குளோரைடுவை விளைவிக்க மூன்று ஒற்றை எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல் வேண்டும். 2sலிருந்து ஒரு எலெக்ட்ரான் 2p ஆர்பிட்டலுக்கு உயர்த்தப்படுகிறது. இப்பொழுது p ஆர்பிட்டலிலுள்ள இரு எலெக்ட்ரான்களும் s ஆர்பிட்டலின் ஒரு எலெக்ட்ரானும் சேர்ந்து மூன்று இணைக்கலப்பு sp^2 ஆர்பிட்டல்களை கொடுக்கின்றன. இவை மூன்றும் ஒரே தளத்தில் ஒன்றுக்கொன்று 120°ல் உள்ளன. BCl_3ன் அமைப்பும் அவ்வாறேயாகும்.

ஓலிஃபின் சேர்மங்களிலும் sp^2 இனக்கலுப்பு ஆர்பிட்டல் காணப்படுகின்றன. கார்பனின் இணைத்திறன் எலெக்ட்ரான்கள் $2s^2$, $2p^3$ அமைப்பிலிருக்கின்றது. 2s மட்டத்திலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை 2p மட்டத்திற்கு கொண்டு வந்த பிறகு எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்பு 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ என்றுகிறது. இதில் 2s எலெக்ட்ரானும் 2pல் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் சேர்ந்து மூன்று ஒற்றை எலெக்டரான் இனக் கலப்பு ஆர்பிட்டல்களை கொடுக்கின்றன. இவைகளை sp^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல்கள் என்றழைப்பர், இந்த மூன்று ஆர்பிட்டல்களுக்கு நடுவிலிருக்கும் கோணம் 120°. எத்திலீனை (C_2H_4) எடுத்துக் கொண்டால் இம்மாதிரி இரு கார்பன் அணுக்களிருக்கின்றன. முதல்கார்ப



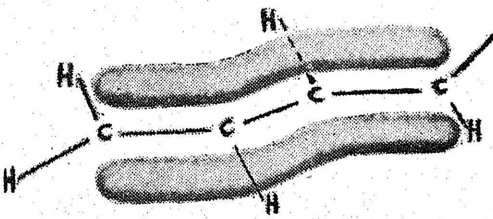
15.5. எத்திலீன் π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல்

னிலுள்ள ஒரு sp^2 ஆர்பிட்டலும் இரண்டாவது கார்பனிலுள்ள ஒரு sp^2 ஆர்பிட்டலும் சேர்ந்து σ- பிணைப்பை கொடுக்கின்றன. ஒவ்வொரு கார்பனிலும் எஞ்சியுள்ள இரண்டு sp^2 ஆர்பிட்டல்களும் இரண்டு ஹைட்ரஜனுடன் சேருகின்றன. அப்படிசேரும் பொழுது ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1s ஆர்பிட்டலுக்கும் sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டலுக்கும் σ.பிணைப்பு ஏற்படுகிறது. ஒவ்வொரு கார்பனையும் சுற்றி இம்மாதிரியான மூன்று σ-பிணைப்புகள்

இருக்கின்றன. இவையாவும் ஒரே தளத்தில் உள்ளவை. ஒரு கார்பனின் $2p$ல் உள்ளமற்ற எலெக்ட்ரானும், இரண்டாவது கார்பனின் $2p$ல் உள்ள மற்ற எலெக்ட்ரானும் சேர்ந்து வலுவுள்ள π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலை கொடுக்கின்றன. இந்த π-பிணைப்பின் தளம் σ-பிணைப்பின் தளத்திற்கு வேருக உள்ளது ஆகையால் இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் சுலபமாக ஒன்றுக்கொன்று சுழலமுடியாது. இதுவே சஸ்-, டிரான்ஸ்-, ஐசோமெரிசத்திற்கான காரணமாகும்.

(iii) sp^3 இனக் கலப்பு

கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $6c^{12}$ ஆகும். ஆறு எலெக்ட்ரான்களும் $1s^2\ 2s^2\ 2p_x\ 2p_y$ அமைப்பிலிருக்கின்றன. $2s^2$ எலெக்ட்ரான்களும் $2p$ எலெக்ட்ரான்களாகும். s-ஆர்பிட்டலிலுள்ள எலெக்ட்ரானும் ஒரே ஆற்றலையுடையவையல்ல. மீத்தேனில் நான்கு பிணைப்புகளும் ஒரே மாதிரியாகவிருக்கின்றன. ஒருபிணைப்புக்கும் மற்றொரு பிணைப்புக்குமுள்ள இடை கோணம் $109°28'$. இதன் விளக்கம் பின்வருமாறு :—$2s$ மட்டத்திலிருக்கும் இரு எலெக்ட்ரான்களில் ஒன்றை ஆற்றலையூட்டி $2p$ மட்டத்



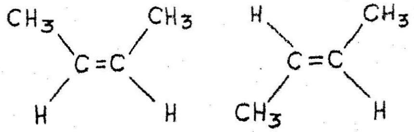
15-6. 1,3.பியூட்டாடையீனில் π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல்

திற்கு கொண்டு வந்தபிறகு எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ஆகும். இவை நான்கும் கலந்து நான்கு இனக் கலப்பு sp^3 ஆர்பிட்டல்களை கொடுக்கின்றன. ஒவ்வொரு இனக் கலப்பு ஆர்பிட்டலிலும் ஒரு எலெக்ட்ரானே உண்டு. மூன்று பரிமாணங்களிலும் (dimensions) சமகோணங்களில் இருக்கின்றன. பழைய ஆர்பிட்டல்கள் மறைந்து புது மாதிரியான ஆர்பிட்டல்கள் தோன்றியிருக்கின்றன. சமவலுப்பிணைப்பு ஏற்படும் பொழுது (படம் 15-6.) $2p$-மண்டத்திற்கு $2s$ ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து ஒரு எலெக்டரானை கொண்டு வரத் தேவையான ஆற்றல் ஈடு செய்யப்படுகிறது.

15-3. வடிவ ஐசோ மெரிசம்(Geometric Iomerism)

உருவ அமைப்பு (configuration) ஐசோமரிசத்தில் ஒரு வகை வடிவ ஐசோ மெரிசம் ஆகும், இந்த ஐசோ மெரிசத்தில் இரட்டைப் பிணைப்பை அச்சாக வைத்து சுற்றி முடித்தால் ஒரு ஐசோமரிலிருந்து மற்றொரு ஐசோமருக்கு மாறலாம். சுழற்சிக்கு எதிர்ப்பு அதிகம். இவ்வெதிர்ப்பைக் கொடுப்பது இரட்டை பிணைப்பாகும். இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கும் எல்லா மூலக் கூறுகளும் வடிவ ஐசோமரிசத்தைக் கொடுப்பதில்லை. எத்திலீன் மாதிரியான இரட்டைப் பிணைப்பால் சேர்க்கப்பட்டிருக்கும் இரு கார்பன் அணுக்களில் ஒவ்வொன்றும் வெவ்வேறு இரண்டு தொகுதிகளையுடையதாக விருக்க வேண்டும். உதாரணமாக 1-பியூட்டீனில் வடிவ ஐசோ மெரிசம் இல்லை. 2-பியூட்டீனில் வடிவ ஐசோ மெரிசம் உண்டு.

$CH_3 \cdot CH_2\ CH = CH_2$



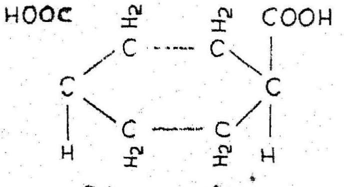
1-பியூட்டீன் வடிவ ஐசோ மெரிசம் இல்லை

சிஸ்-2-பியூட்டீன்

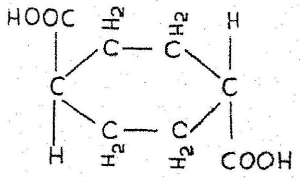
டிரான்ன் 2-பியூட்டீன்

சிஸ்-2-பியூட்டீனும், டிரான்ஸ்-5-பியூட்டீனும் இரண்டு வடிவ ஐசோமர்கள். இவைகளை 2-பியூட்டீனின் சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமர்கள் என்றும் கூறுவதுண்டு.

வளையச் சேர்மங்களில், சேர்மத்தின் வளையம், இரட்டைப் பிணைப்பின் பணியினை செய்து, கார்பன் அணு அதன் தொகுதி களுடன் சுழல முடியாமல் செய்து விடுகிறது. இதனால் வடிவ ஐசோமர்களை வளையச் சேர்மங்களிலும் காணலாம். சைக்ளோஹெக்சேன் 1-4 டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம் சிஸ்வடிவத்திலும் டிரான்ஸ் வடிவத்திலும் இருக்கிறது. இதில் வளையத்திலுள்ள ஆறு கார்பன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்கின்றன.



சிஸ் வடிவம்
உருகுநிலை 161°C



டிரான்ஸ் வடிவம்
உருகுநிலை 300°C

ஃபியூமாரிக் அமிலமும், மெலியிக் அமிலமும்

லீபிக என்ற ஜெர்மன் விஞ்ஞானி, ஃபியூமாரிக் அமிலத்தையும் (Fumaric acid), மெலியிக் அமிலத்மையும் (Maleic acid) முதன் முதலில் தயாரித்தார். இவை இரண்டும் தெவிட்டாத டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள். ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கிறது. அசெட்டிலீனிக் அமிலங்களில் முப்பிணைப்பு இருப்பதால் அவை வடிவ ஐசோ மெரிசத்தைக் கொடுப்பதில்லை.

மெலியிக் அமிலம் சிஸ் (cis-) வடிவத்திலிருக்கிறது. ஃபியூமாரிக் அமிலம் டிரான்ஸ் (trans-)வடிவத்திலிருக்கிறது.

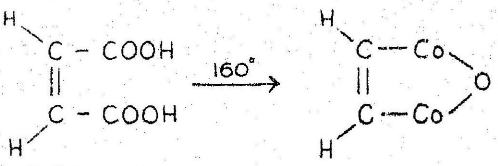
H—C—COOH
‖
H—C—COOH

மெலியிக் அமிலம்
(சிஸ்)

H—C—COOH
‖
HOOC—C—H

ஃபியூமாரிக் அமிலம்
(டிரான்ஸ்)

இந்த இரண்டு சேர்மங்களில் எது சிஸ்—என்று அறிய ஒவ்வொன்றையும் காய்ச்ச வேண்டும். சிஸ் வடிவத்தில் கார்பாக்சில் தொகுதிகள் ஒன்றுக்கொன்று அண்மையிலிருப்பதால் சுலபமாக நீரிலியைத் தரும் வாய்ப்பு உண்டு. ஆகையால் சுலபமாக நீரிலியைக் கொடுக்கும் அமிலம் மெலியிக் அமிலமாகும். அதிக நேரம் காய்ச்சினுலோ அல்லது பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் (PCl_5) காய்ச்சினுலோ ஃபியூமாரிக் அமிலம் மெதுவாக மெலியிக் நீரிலியைத் தருகிறது.



மெலியிக் அமிலம் மெலியிக் நீரிலி
maleic anhydride)

இரண்டும் ஒரே நீரிலியைத்தான் கொடுக்கிறது. மெலியிக் நீரிலியை நீருடன் வினை புரியச் செய்தால் மெலியிக் அமிலம் தான் கிடைக்கிறது.

இரண்டு அமிலங்களும் வெவ்வேறு பௌதிக பண்புகளை உடையவை. மெலியிக் அமிலம் ஃபியூமாரிக் அமிலத்தை விட

குறை நிலைத்தன்மையை உடையது. டிரான்ஸ் அமிலமான ஃபியூமாரிக் அமிலத்தில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும், கார்பாக்சி தொகுதிகளும், பக்கத்துக்கு ஒன்ருக விருக்கின்றன. சிஸ்வடிவமான மெலியிக் அமிலத்தில் இவை ஒரே பக்கத்தில் இருக்கின்றன. இதனுல் ∴பியூமாரிக் அமிலம் சீர்மையுள்ள அமைபபை யுடையது. நிலைத் தன்மைஅதிகமுடையது. மெலியிக் அமிலத்தில் சீர்மை குறைவு. நிலைத்தன்மையும் குறைவு. மேலும் திண்ம நிலையில் படிகமாக விருக்கும் பொழுது ஒரு மூலக்கூறுக்கு மற்ருெரு மூலக்கூறு ஒட்டினுற்போல் பாகுபடுத்தி வைக்க ஃபியூமாரிக் அமிலத்தில் முடியும். மெலியிக் அமிலத்தில் முடியாது. சிஸ் வடிவமான மெலியிக் அமிலத்தின் படிகத்தில் இடை வெளி அதிகம். x–கதிர் ஆய்வும் இதை உறுதிப் படுத்துகிறது. டிரான்ஸ் வடிவமான ∴பியூமாரிக் அமிலத்தின் படிகத்தில் இடைவெளி குறைவு. இதனுல் மெலியிக் அமிலத்தின் உருகுநிலை குறைவாகவும், ∴பியூமாரிக் அமிலத்தின் உருகுநிலை அதிகமாகவும் காணப்படுகிறது. இருமுனை திருப்புத் திறனிலும் (Dipole moment) மெலியிக் அமிலத்தின் மதிப்பு அதிகம், சீர்மையுள்ள ∴பியூமாரிக் அமிலத்தின் மதிப்பு குறைவு.

	உருகு நிலை °C	கொதி நிலை °C	அடர்த்தி 20°	கரை திறன்	எரி வெப்பம்	அயனியாதல் மாறிலி k^1	k^2
மெலியிக் அமிலம்	130	160	1·590	79	327	1×10^{-2}	4×10^{-7}
∴பியூமாரிக் அமிலம்	287	290	1·635	0·7	319	9×10^{-4}	2×10^{-5}

டைகார் பாக்சிலிக் அமிலங்களிலுள்ள இரண்டு கார்பாக்சி தொகுதிகளும் ஒரே சீராக ஹைட்ரஜன் அயனியை விடுவிப்பதில்லை. முதல் அயனியாதல் அதிகமாகவும். இரண்டாவது அயனியாதல் சற்று குறைவாகவும் இருப்பது வழக்கம். இதனுல் முதல் அயனியாதல் மாறிலியான (Ionisation Constant) K_1ன் மதிப்பு இரண்டாவது அயனியாதல் மாறிலியான K_2ன் மதிப்பை விட அதிகமாகவிருக்கும். மெலியிக் அமிலத்தில் இரண்டு கார்பாக்சி தொகுதிகளும் அருகில் இருக்கின்றன. முதல் தொகுதியிலிருந்து ஹைட்ரஜன் அயனி வந்தவுடனே, அதால் விடப்பட்ட எதிர் மின் அயனி (negative ion) அண்மையிலுள்ள இரண்டாவது அமிலத் தொகுதியிலிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அயனியை தன்பால் இழுத்து வெளிவராமல் தடுக்கிறது.

இதனுல் k_1-க்கும் k_2க்கும் உள்ள வேறுபாடு இவ்வமிலத்தில் அதிகமாக காணப்படுகிறது. ∴பியூமாரிக் அமிலம் டிரான்ஸ் வடிவமாதலால் இரண்டு கார்பாக்சி தொகுதிகளும் அண்மையில் இல்லை. முதல் ஹைட்ரஜன் அயனி வெளி வந்தவுடனே அதால் விடப்பட்ட எதிர் மின் அயனி தூரத்திலிருக்கும் இரண்டாவது அமிலத் தொகுதியிலிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அயனியை தன்பால் இழுக்க முடியாது. இதனுல் k_1க்கும் k_2க்கும் உள்ள வேறுபாடு ஃபியூமாரிக் அமிலத்தில் குறைவு.

குரோட்டானிக் அமிலத்தில் வடிவ ஐசோமெரிசம்

$$\begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

ஐசோ குரோட்டானிக் அமிலம்	குரோட்டானிக் அமிலம்
அல்லது	அல்லது
சிஸ்-குரோட்டானிக் அமிலம்	டிரான்ஸ்-குரோட்டானிக் அமிலம்
cis-crotonic acid)	(trans- crotonic acid)

இரண்டு ஐசோமர்களையும் ஒடுக்கினுல் n-பியூட்டிரிக் அமிலம் ஒன்று தான் கிடைக்கிறது. இரண்டு ஐசோமர்களையும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆக்சாலிக் அமிலம் ஒன்றுதான் கிடைக்கிறது. ஆகையால் இரண்டு குரோட்டானிக் அமிலங்களும் வடிவத்தில் மாத்திரமே வேறுபட்டவை யெனத் தெரிகிறது.

குரோட்டானிக் அமிலமான டிரான்ஸ் வடிவம் அறை வெப்ப நிலையில் திண்மமாகும். உருகுநிலை 72°C. நிலையுள்ளது. குறைந்த அயனியாதல் மாறிலியையுடையது. $k_1 = 2 \times 10^{-5}$.

ஐசோ குரோட்டானிக் அமிலமான சிஸ் வடிவம் அறை வெப்ப நிலையில் நீர்மமாகும். உருகுநிலை 150°C. 100°Cக்கு சூடுபடுத்தினுல் குரோட்டானிக் அமிலமாக மாறுகிறது. இதன் அயனியாதல் மாறிலி முந்தையதைவிட அதிகானது. $k_1 = 3{\cdot}6 \times 10^{-5}$.

15-4- இரட்டைப்பிணைப்பின் கூட்டு வினைகள்

இரட்டைப் பிணைப்புள்ள எளிதான சேர்மம் எத்திலீன் (C_2H_4) ஆகும். இரட்டைப் பிணைப்பில் இரண்டு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இருக்கின்றன. இவை பிற தொகுதிகளுக்குப் போக தயாராகவிருப்பதால் எத்திலீனை ஒரு எலெக்ட்ரான்

வழங்கி (donor) அல்லது கருகவர்தன்மையது (nucleophilic) எனலாம். இவ்வெலெக்ட்ரான்களை பெற தயாராகவிருக்கலாம் கரணிகளை எலெக்ட்ரான் கவர் (Electrophilic) தன்மையன எனலாம். இம்மாதிரியான எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் ஹைட்ரஜன் ஹாலஜன், ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு, ஓ'சான் முதலியவைகளாகும்.

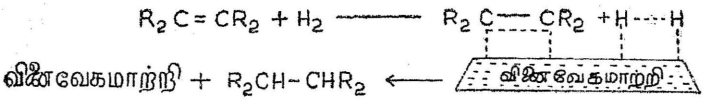
எத்திலீனில் 5σ-பிணைப்புகள் உள. இவை நான்கு ஹைட்ரஜனையும் கார்பன்—கார்பன் பிணைப்பையும், பிணைக்க உதவுகின்றன. ஆறுவது பிணைப்பு π பிணைப்புவாகும். படம் (15-5) யை பார்க்கவும். πபிணைப்பானது இரண்டாகப் பிரிந்து கார்பன்—கார்பன் σ-பிணைப்புக்கு மேலும், கீழுமாகவிருக்கிறது. π-பிணைப்பு வினைபுரியும் ஆற்றலையுடையது. σ-பிணைப்புகள் கூட்டு வினைகளில் (addition reactions) பங்கு கொள்வதில்லை.

(i) ஹைட்ரஜன் கூட்டு

எத்திலீன் இரட்டைப்பிணைப்பின் π-பிணைப்பை சிதைக்க தேவையாகும் ஆற்றல் 63கி. காலரி/மோல் ஆகும். அத்துடன் சேரும் H_2 மூலக்கூறுவை சிதைத்து ஹைட்ரஜன் அணுவாக மாற்றதேவையான ஆற்றல் 104கி. காலரி/ மேல் மொத்தமாக (63+104)167 கி. காலரி ஹைட்ரஜன் கூட்டுக்கு தேவைப்படுகிறது. அல்க்கீனுடன் ஹைட்ரஜன் சேரும் பொழுது வெப்ப ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது. இவ்வாற்றல் ஒவ்வொரு C—H பிணைப்புக்கும் 98 கி. காலரி/ மோல் ஆகும். இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் சேர்ந்து இரண்டு C—H பிணைப்புகளை தோற்றும்பொழுது 198(2×99)கி காலரி வெளிவிடப்படும். இதிம் 167கி. காலரி π-பிணைப்பை சிதைக்கவும், ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுவை சிதைக்கவும் பயன்படுவதால் எஞ்சியுள்ள 31கி. காலரி/மோல் வெளியிடும் நிகர ஆற்றலாகும். ஆற்றலை வெளிவிடும் வினைகள் தம் மிச்சையாகவே (spontaneous) நேரும் வினைகளாக விருந்தாலும், கிளர்வுக்கொள் ஆற்றல் (activation energy) அதிகமாக தேவைப்படுவதால், இதைக் குறைக்க வினைவேகமாற்றிகள் பயன் படுத்தப்படுகின்றன.

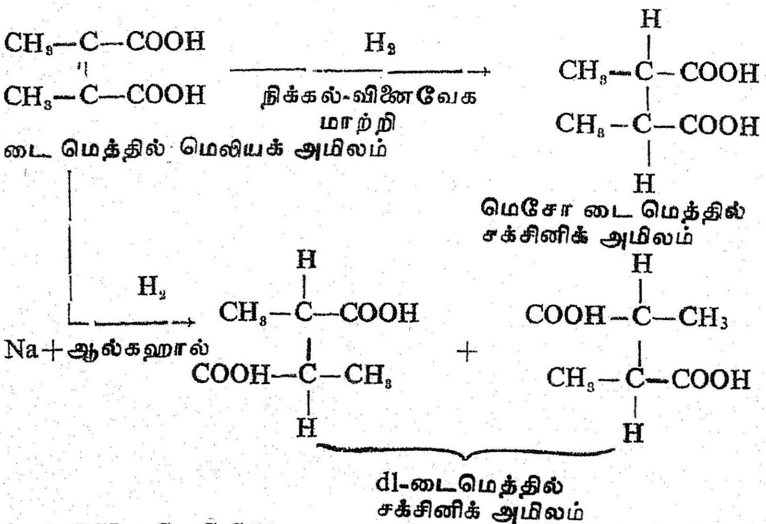
நிக்கல் பிளாட்டினம் போன்ற வினைவேகமாற்றிகள் பயன்படுகின்றன. வினைவேகமாற்றிகள் இவ்லாவிடில் ஹைட்ரஜன் கூட்டு வினை ஏற்படுவதில்லை. வினைவேக மாற்றிகள் வினைபடு பொருள்களான அல்க்கீனையும், ஹைட்ரஜனையும், பரப்புக் கவர்ச்சியால் (adsorption) தனது மேற்பரப்பில் தற்காலிகமாக இணைத்துக் கொள்ளுகின்றன. பொருள் விலூத்தவுடன், வினை

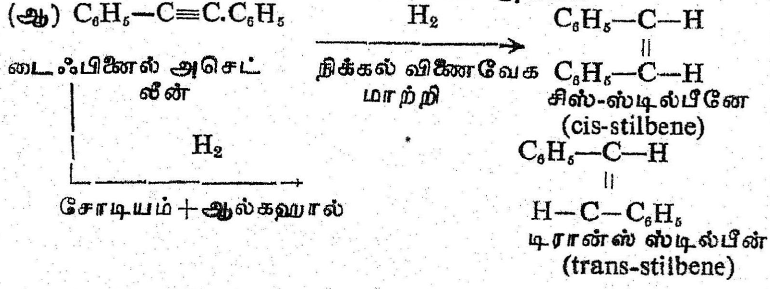
வேக மாற்றியின் பரப்பிலிருந்து விடுவிக்கப்பட்டு சேர்மம் கிடைக்கிறது.



ஸ்டீரியா ஐசோமர்கள்

ஹைட்ரஜன் கூட்டு வினையானது திண்ம வினைவேக மாற்றியை பயன் படுத்தும் பொழுது வேறு பொருளையும். சாதாரன சோடியம்.ஆல்கஹால் கலவையை பயன்படுத்தும் பொழுது வேறு பொருளையும் கொடுக்கிறது.





இதிலிருந்து வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் சிஸ்-வடிவம் ஹைட்ரஜனுடன் சேருகிறது என்றும், சோடியம்-ஆல்கஹால்

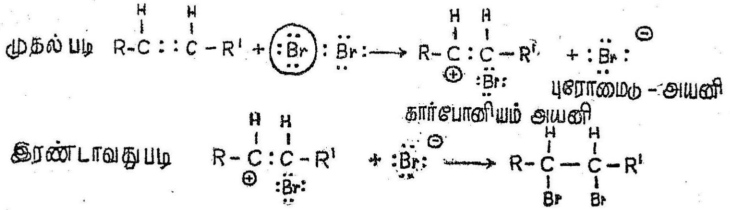
வினைபுரியும் பொழுது டிரான்ஸ் அல்க்கீன் ஹைட்ரஜனுடன் சேருகிறது என்றும் கொள்ள வேண்டியிருக்கிறது.

(ii) *ஹாலஜன் கூட்டு.*

குறிப்பிட்ட சேர்மம் தெவிட்டிய சேர்மமா, தெவிட்டாத சேர்மமா என்பதை அறிய புரோமின் நீருடன் வினைபுரியச் செய்வது வழக்கம். புரோமின் நீரின் நிறம் மறைந்தால் புரோமின் வினைபுரிகிறது என்றும், தெவிட்டாத சேர்மம் உள்ளது என்றும் கொள்ளவேண்டும். மேலும் இவ்வினையில் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு வெளி வருவதில்லை. இதிலிருந்து புரோமின் அல்க்கீனுடன் கூடுகிறது என்பது தெளிவாகிறது.

இவ்வினைக்கு முன் எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவு (electromeric effect) ஏற்படுகிறது என்பதை தாமஸ் மார்ட்டின் லௌரி என்ற ஆங்கில விஞ்ஞானி கண்டறிந்தார். கருகவர் தொகுதியான $-CH_3$ தொகுதியை எத்திலீனில் பதிலீடு செய்தால் எலெக்ட்ரான் நகர்விளைவு ஏற்பட்டு, புரோமின், மெத்தில் எத்திலீனுடன் வேகமாகவும் சுலபமாகவும் கூட்டு வினையில் ஈடுபடுகிறது. எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதியான—COOH தொகுதியை எத்திலீனில் பதிலீடு செய்தால் புரோமின் கூட்டு வினை தாமதமாகவும் மந்தமாகவும் நடைபெறுகிறது.

புரோமின் கூட்டு குறைந்தது இரு படிகளில் (two steps) நடைபெறுகிறது என்பதை மெக்கன்ஸி ஃபிரான்சிஸ், என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும் தன் ஆய்வினால் உறுதிப்படுத்தினர், இது ஒரு அயனிக் கூட்டு வினையாகும் அல்க்கீனிலிருக்கும் π-எலெக்ட்ரான்கள் கூடப் போகும் ஹாலஜன் மூலக்கூறுவை முனைவு கொள்ளச் (polarisation) செய்கின்றன. பிறகு அல்க்கீன் மூலக்கூறு $:\ddot{Br}^{\oplus}$ அயனியை (brominiumion) புரோமின் மூலக்கூறுவிலிருந்து இழுத்து தன்னுடன் சேர்த்துக் கொண்டு கார்போனியம் (carbonium) அயனியைக் (நிலைத்தன்மையையுடைய அமைப்பு கொண்டது) கொடுக்கிறது. அதுபொழுதே பிணைப்பு எலெக்ட்ரானை தன்னிடையே வைத்துக் கொண்ட எதிர் மின் புரோமைடு அயனியும் விளைகிறது. இரண்டாவது படியாக இவ்விரண்டும் சேர்க்கையில் ஈடுபட்டு டைபுரோமோ வினை பொருளை கொடுக்கின்றன.

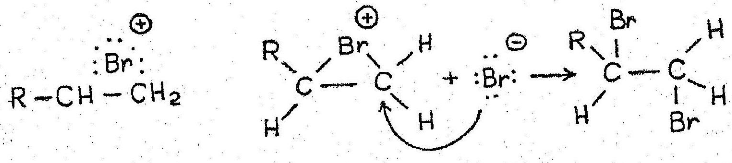


ஹாலஜன் கூட்டு வினை இருபடிகளில் நடைபெறுகிறதென் பதை இவ்வினையை சோடியம் குளோரைடு அல்லது சோடியம் நைட்ரேட்டு முன்னிலையில் நடை பெறச் செய்யும் பொழுது, குளோரோ புரோமோ வழிப் பொருளையும், நைட்ரோ புரோமோ வழிப் பொருளையும் முறையே பெறுவதிலிருந்து, உறுதிப்படுத் தலாம்.

$$CH_2=CH_2 + 2Br_2 + NaCl \longrightarrow CH_2BrCH_2Br + CH_2BrCH_2Cl + NaBr$$

$$CH_2=CH_2 + 2Br_2 + NaNO_3 \longrightarrow CH_2BrCH_2Br + CH_2BrCH_2NO_3 + NaBr$$

கார்போனியம் அயனியானது வளைய உள்ளமைப்பை பெற் றிருக்க வேண்டும் என்று ராபர்ட்சும் கிம்பாலும் (Roberts and Kimball 1937) காட்டினர். ஹாலஜன் கூட்டு வினையால் ஏற்படும்

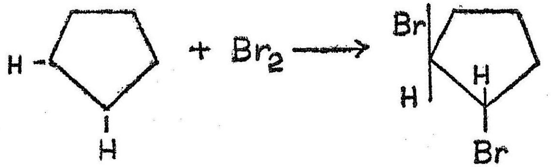


ஸ்டீரியா ஐசோமெரிசத்திலிருந்து முதலில் வளைய புரோமோனி யம் அயனி தோன்றுகிறது என்றும் அதை இரண்டாவது படி யில் எதிர் மின் புரோமைடு அயனி தளத்திற்கு எதிர் புறத் திலிருந்து தாக்கி சேருகிறது என்பதையும் உறுதிப்படுத்தலாம்.

ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம்

(அ) சைக்ளோ பென்ட்டீன், புரோமினுடன் வினைபுரிந்து டிரான்ஸ் 1,2-டைபுரோமோ சைக்ளோ பென்ட்டேனைத் தருகிறது. இரட்டைப் பிணைப்பின் ஒரே பக்கத்திலிருந்து இரு புரோமின் அணுக்களும் கூட்டுச் சேர்க்கையில் ஈடுபட்டிருந் தால் சிஸ் டைபுரோமோ சைக்ளோ பென்டேன் தான் கிடைத் திருக்கும். கார்போனியம் அயனி தோன்றிய பிறகு கார்பன்—

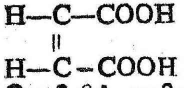
கார்பன் பிணைப்பை அச்சாக வைத்து சுழன்றிருந்தால் சிஸ் சேர்மமும் டிரான்ஸ் சேர்மமும் கிடைத்திருக்கும். அவ்வாறில்லாது டிரான்ஸ் சேர்மம் ஒன்றே கிடைப்பதால் வளைய புரோமோனியம் அயனி முதல் படியில் தோன்றுகிறதென்றும், இரண்டாவது படியில், எதிர்மின் புரோமைடு அயனி தளத்திற்கு எதிர் புறத்திலிருந்து தாக்குகிறதென்றும், கொள்ளவேண்டியிருக்கிறது. இதற்கு டிரான்ஸ் கூட்டு (trans-addition) என்று பெயர்.



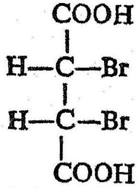
சைக்ளோ பென்ட்டீன் — டிரான்ஸ் 1,2-டைபுரோமோ சைக்ளோ பென்ட்டேன்

(ஆ) மெலீயிக் அமிலம் ஒரு சிஸ் ஐசோமர் ஆகும். ∴ பியூமாரிக் அமிலம் ஒரு டிரான்ஸ் ஐசோமராகும்.

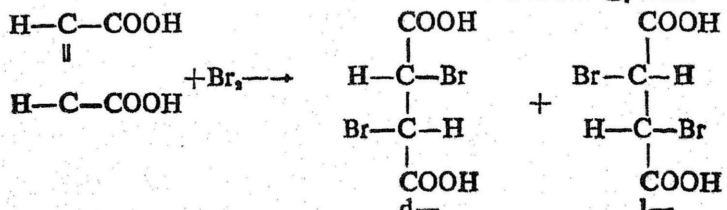
மெலீயிக் அமிலத்துடன் புரோமினை கூட்டு சேர்த்தால் dl-ரசிமிக் டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்தான் கிடைக்கிறது. மெசோ டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம் கிடைக்கவில்லை. இரட்டைப் பிணைப்புக்கு ஒரே பக்கத்திலிருந்து புரோமின் அணுக்கள் வந்து மோதி கூட்டு வினையை கொடுத்திருந்தால் மெசோ அமிலந்தான் கிடைத்திருக்க வேண்டும். அது கிடைக்காதலால் டிரான்ஸ் கூட்டு உண்மையென தெரிகிறது.



மெலீயிக் அமிலம்



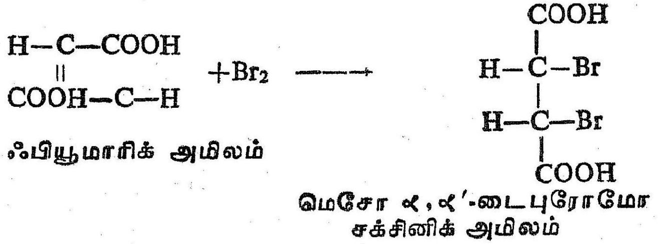
மெசோ α,α′-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்



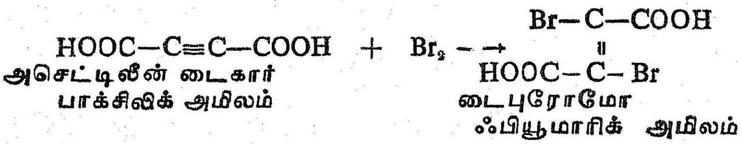
d— l—

α,α′-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

ஃபியூமாரிக் அமிலம் புரோமினுடன் கூட்டு சேர்ந்து dl-ரசிமிக் α,α₂ டை புரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுப்பதில்லை. ஆனால் மெசோ α,α′-டை புரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தைத்தான் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து டிரான்ஸ் கூட்டு ஒன்று தான் நடைபெறுகிறது என்பது உறுதியாயிற்று.



(இ) டிரான்ஸ் கூட்டுக்குமற்றொரு எடுத்துக் காட்டு அசெட்டிலீன் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலத்துடன் புரோமின் கூடுவதாகும். இக் கூட்டில் டை புரோமோ ஃபியூமாரிக் அமிலமே கிடைக்கிறது. டைபுரோமோ மெலீயிக் அமிலம் கிடைப்பதில்லை.



டைபுரோமோ மெலீயிக் அமிலம் கிடைப்பதில்லை.

(iii) ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு கூட்டு :

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, ஹைட்ரஜன் அயோடைடு முதலியவை அல்க்கீனின் இரட்டை பிணைப்புடன் கூட்டு சேர்ந்து அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை கொடுக்கின்றன. அல்க்கீனை மந்த கரைப்பானில் கரைத்துக்கொண்டு அதன் ஊடே நீரற்ற ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுவை செலுத்தினால் கூட்டு வினை நிகழ்கிறது. ஹைட்ரஜன் அயோடைடு மிக ஊக்கமாக அல்க்கீனுடன் கூடுகிறது. சற்று ஊக்கம் குறைந்து HBr-ம், அதற்கும் சற்று ஊக்கம் குறைவாக HCl-ம் கூட்டு வினையில் ஈடுபடுகின்றன. அதன் வரிசை $HI > HBr > HCl$ ஆகும்.

சமச்சீரல்லாத $RCH=CH_2$ போன்ற அல்க்கீன்கள் HBr—உடன் கூட்டு சேரும்பொழுது இரண்டு வித ஐசோமர்களை விளைவிக்கின்றன.

$CH_3—CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3.CH_2.CH_2Br$

புரொப்பிலீன் — 1-புரோமோ புரொப்பேன் (குறைவு)

$+ CH_3—CH(Br)—CH_3$

2-புரோமோ புரோப்பேன் (அதிகம்)

இரண்டு புரோமோ புரொப்பேன்களும் சம அளவில் கிடைப்பதில்லை. ஐசோ பியூட்டிலீனை HBr உடன் வினைபுரியச் செய்தால் பெருமளவில் 2-புரோமோ—2-மெத்தில் புரொப்பேனும், மிகச் சிறிய அளவில் 1-புரோமோ-2.மெத்தில் புரொப்பேனும் கிடைக்கின்றன.

$(CH_3)_2C=CH_2 + HBr \longrightarrow (CH_3)_2CH=CH_2Br$

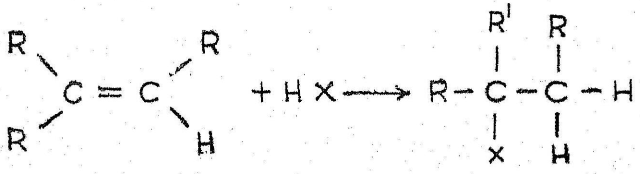
ஐசோபியூட்டிலீன் — 1:புரோமோ 2—மெத்தில் புரோப்பேன். (குறைவு)

$+ (CH_3)_3C—Br$

2—புரோமோ—2-மெத்தில் புரொப்பேன் (அதிகம்)

இவ்வினைகளில் விளையும் பொருள்களின் அளவு வேறுபட்டிருப்பதால்; அதை விளக்க, கூட்டு வினைகளை ஆராய்ந்து கொண்டிருந்த மார்க் கௌனிகாஃப் (Markovnikou) என்ற ருஷ்ய விஞ்ஞானி 1869ஆம் ஆண்டில் ஒரு விதியை வெளியிட்டார். இதற்கு மார்க்கௌனிகாஃப் விதி எனப் பெயர். இவ் விதியின் படி.

'சமச் சீரில்லாத கூட்டுக்கரணி அல்க்கீனுடன் அயனி முறையில் கூடும் பொழுது, கரணியுடன் ஹைட்ரஜன் அல்லது

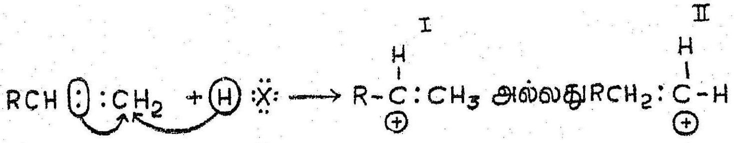


ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு

நேர் மின் முனை, இரட்டைப்பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ள அதிக ஹைட்ரஜனைக் கொண்டுள்ள கார்பன் அணுவுடன் சேரும். இரட்டைப் பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ள இரண்டு கார்பன் அணுக்களுடன் ஒரே எண்ணிக்கையில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இருந்தால், வினைபொருளாகக் கிடைக்கும். இரு ஐசோமர்களும் சமமூலக் கூறு அளவில் இருக்கும்.

வழிமுறை

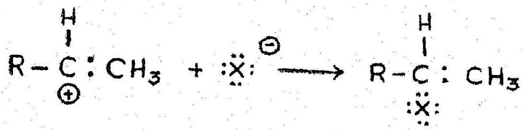
அல்க்கீனுடன் HX கூடுவது இருபடியில் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியான புரொட்டான் கருகவர் கரணியான அல்க்கீனுக்கு மாற்றப் படுகிறது.



ஈரிணை கார்போனியம் அயனி   ஓரிணை கார்போனியம் அயனி

இரண்டு விதமான காரபோனியம் அயனிகள் தோன்றலாம். ஒன்று ஈரிணை கார்போனியம் அயனி (I), மற்றொன்று ஓரிணை கார்போனியம் அயனி (II). இதில் ஈரிணை கார்போனியம் அயனி நிலைத்தன்மையுள்ளது, சுலபமாக வினையக் கூடியது. ஆகையால் ஈரினை கார்போனியம் அயனியே (I) தோன்றுகிறது.

இரண்டாவது படியில் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையையுடைய கார் போனியம் அயனி கருகவர் தன்மையையுடைய ஹாலைடு அயனியுடன் சேர்ந்து வினைபொருளைக் கொடுக்கிறது.



கார்போனியம் அயனிகளில் மூவிணை (tertiary) கார்போனியம் அயனி நிலைத்தன்மையுடைய பெற்றதாகவும், ஈரிணை (secondary) கார்போனியம் அயனி அதை விட சற்று குறைந்த நிலைத்தன்மையுடைய பெற்றதாகவும், ஓரிணை காரபோனியம் அயனி மிகக் குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையதாகவும் இருக்கிறது. மூவிணை > ஈரிணை > ஓரிணை என்ற வரிசையில், நிலைத்தன்மை, கார்போனியம் அயனிகளிடையே காணப்படுகிறது.

எதிர் மார்க் கௌனிகாஃப் விதி (Anti-Markownikoff's rule)

இவ்வினைக்கு வேண்டுவது சிறிது ஆக்சிஜன் அல்லது ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவாகும். இவ் வினையில் தனி உறுப்பு (free radical) கூட்டு வினை நடைபெறுகிறது. 1933-ஆம் ஆண்டில் எம். கராச் (M. Kharasch) என்பவரும் எஃப். மேயோ (F. Mayo) என்பவரும் சிகாகோ-பல்கலைக் கழகத்தில் இக் கூட்டு வினையை கண்டுபிடித்தனர்.

ஆல்க்கீனும் ஹைட்ரஜன் புரோமைடுவும், ஆக்சிஜன் அல்லது ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடு அல்லது வீரிய ஒளியின் (illumination) முன்னிலையில், கூட்டு சேரும் பொழுது எதிர்மாக் கௌனிகாஃப் கூட்டு அல்லது பர் ஆக்சைடு விளைவு நடைபெறுகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூடும் பொழுதும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு கூடும் பொழுதும் பர் ஆக்சைடு விளைவு ஏற்படுவதில்லை.

$$CH_3CH=CH_2+HBr \xrightarrow[\text{முன்னிலையில்}]{\text{பர் ஆக்சைடு}} CH_3CH_2CH_2Br$$
எதிர் மார்க் கௌனிகாவ் கூட்டு

$$CH_3CH=CH_2+HBr \xrightarrow[\text{இல்லாதபோது}]{\text{பர் ஆக்சைடு}} CH_3CHBr\cdot CH_3$$
மார்க்கௌனிகாஃவ் கூட்டு

எதிர் மார்க் கௌனிகாஃவ் கூட்டு கார்போனியம் அயனியின் வழியாக வகுத்த வழி முறையில் இல்லை. இது தனி உறுப்பு வழியாக வகுத்த வழி முறையில் இருக்கிறது.

$$RO:OR \xrightarrow[\text{அல்லது வெப்பம்}]{\text{ஒளி}} 2\,RO.$$
பர் ஆக்சைடு — தனிஉறுப்பு

$$RO\cdot+HBr \longrightarrow ROH+Br.$$
புரோமின் தனி உறும்பு

சங்கிலித் தொடர் வினை

$$Br\cdot + RCH=CH_2 \longrightarrow R\,CH\,CH_2Br \quad \text{(ஈரிணை தனி உறுப்பு)}$$
$$Br\cdot + RCH=CH_2 \longrightarrow RCHBr\cdot CH_2 \quad \text{(ஓரிணை தனிஉறுப்பு)}$$

($Br\cdot$ — புரோமின் தனிஉறுப்பு; $RCH=CH_2$ — அல்க்கீன்)

$R—CH_3, C_2H_5$ போன்ற அல்க்கைல் தொகுதி

செகண்டரி அல்லது ஈரிணை தனி உறுப்புவானது ஓரிணை தனி உறுப்பை விட நிலைத்தன்மையுடையதாகையால் ஈரிணை தனி உறுப்பே அதிகமாக விளைகிறது. ஈரிணைத் தனிஉறுப்பு

$$RCHCH_2Br + HBr \longrightarrow RCH_2CH_2Br + Br$$

அல்க்கைல் புரோமைடு

ஹைட்ரஜன் புரோமைடு மூலக் கூறுவுடன் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் புரோமைடுவையும் புரோமின் தனி உறுப்பையும் விளைவிக்கிறது. இந்த புரோமின் தனிஉறுப்பு சங்கிலித் தொடர் வினையை மேலும் தொடரச் செய்கிறது. (புள்ளி, எலெக்ட்ரானைக் குறிக்கிறது). புரோமின் அணுவே சங்கிலித் தொடரின் தூண்டியாகவிருக்கிறது.

15-5. டையீன்களின் (Dienes) கூட்டுவினை

இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புள்ள சேர்மங்கள் டையீன்கள் என்று வழங்கப் படுகின்றன. இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளுக்கு நடுவில் அதிக கார்பன் அணுக்கள் இருப்பின் ஒவ்வொரு இரட்டைப் பிணைப்பும் தனி இரட்டைப் பிணைப்பின் (isolated double bond) வினையைத் தருகிறது. இதைத் தனித் தியங்கும் இரட்டைப் பிணைப்பு எனலாம் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புக்கு நடுவில் ஓர் ஒற்றைப் பிணைப்பு இருந்தால் அதை ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு (Conjugated double bond) என்று அழைப்பது வழக்கம். இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளும் அடுத்தடுத்து இருந்தால் அதை அடுத்தடுத்த இரட்டைப் பிணைப்பு (Cumulated double bond) என்றழைப்பது வழக்கம்.

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$
தனி இரட்டைப் பிணைப்பு

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு

$CH_2{=}C{=}CHCH_3$
அடுத்தடுத்த இரட்டைப் பிணைப்பு

(i) *தனி இரட்டைப் பிணைப்பு* (Isolated double bond)

ஒரு மூலக் கூறு எடை 1, 4— ஹெக்சா டையீனுடன் ஒரு மூலக்கூறு எடை புரோமின் வினைபுரிந்தால் இரண்டு வித டைபுரோமோ சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. இங்கு இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளும் தனித்தனி இரட்டைப் பிணைப்புகளைப் போல் வினை புரிகின்றன.

$CH_2=CH-CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_3 + Br_2$
1,4—ஹெக்சா டையீன்
(1,4—hexadiene)

$\longrightarrow CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot CH(Br)-CH(Br) \cdot CH_3$
4,5— டைபுரோமோ —1— ஹெக்சீன்

+ $CH_2(Br)-CH(Br) \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_3$
5,6-டை புரோமோ—2-ஹெக்சீன்

(ii) *ஒன்று விட்ட இரட்டைபிணைப்பு* (Conjugated double bond)

ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்புக்கு உதரணமாக முக்கிய டையீன் 1, 3-பியூட்டாடையீன் (1, 3-butadiene) ஆகும். ஒரு கிராம் மூலக் கூறு 1, 3-பியூட்டாடையீன் ஒரு கிராம் மூலக்கூறு புரோமினுடன் வினை புரியும்பொழுது 1,4-டை புரோமோ—2-பியூட்டீன் என்ற சேர்மமும் 1,2- டை புரோமோ—3-பியூட்டீன் என்ற சேர்மமும் கிடைக்கின்றன

$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2(Br) \cdot CH=CH \cdot CH_2(Br)$
1, 3-பியூட்டாடையீன்
1, 4— டைபுரோமோ—-2-பியூட்டீன்

+ $CH_2(Br)-CH(Br) \cdot CH=CH_2$
1, 2-டைபுரோமோ——3-பியூட்டீன்

1, 2-டை புரோமோ—3—பியூட்டீன் என்ற சேர்மம் புரோமின் கூட்டு வினையில் எதிர்பார்த்த சேர்மமேயாகும். ஆனல் 1—4-டைபுரோமோ—2-பியூட்டீன் எதிர்பார்த்த சேர்மமல்ல.

இம்மாதிரி 1,2—வினைபொருளும், 1, 4—வினைபொருளும், ஹைட்ரஜன் கூட்டுவிலும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூட்டுவிலும் கிடைக்கப் பெறுகின்றன :

1,4-வினை பொருள்

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow \underset{H}{CH_2}{-}CH{=}CH{-}\underset{H}{CH_2}$

(ஒரு கிராம் மூலக்கூறு) (ஒரு கிராம் மூலக்கூறு)

1, 2-வினை பொருள்கள்

$+ \; \underset{H}{CH_2}{-}\underset{H}{CH}{-}CH{=}CH_2$

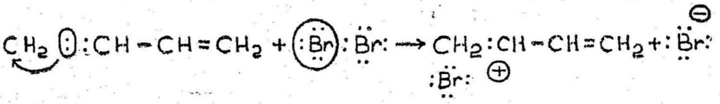
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow \underset{H}{CH_2}{-}CH{=}CH{-}\underset{Cl}{CH_2}$

(ஒரு கிராம்மூலக்கூறு) ஒரு கிராம் மூலக்கூறு

$+ \; \underset{H}{CH_2}{-}\underset{Cl}{CH}{-}CH{=}CH_2$

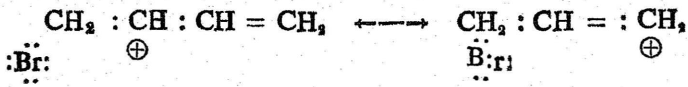
வழிமுறை

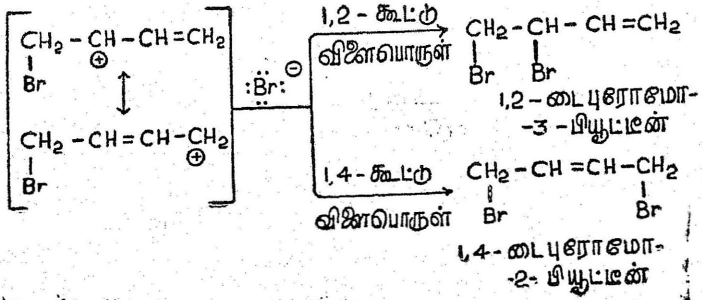
முதலில் பியூட்டாடையீன் மூலக்கூறு ஒரு புரோமோனியம் அயனியைத் தன்னிடையே சேர்த்துக் கொண்டு கார்போனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது.



கார்போனியம் அயனி

கார்போனியம் அயனி இரண்டு உடன் இசைவு அமைப்பு களில் இருக்கின்றன.

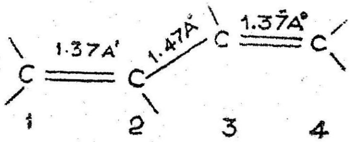




மூலக்கூறு மண்டலம் கொள்கை (Molecular orbital theory)

ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு சேர்மமான 1, 3-பியூட்டாடையினை எடுத்துக் கொண்டால், ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் மற்ற மூன்று அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இதற்கு ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் மூன்று sp_2 இனக் கலப்பு அணு ஆர்பிட்டல்களை (hybrid atomic orbitals) பயன்படுத்துகிறது. எஞ்சியிருக்கும் p ஆர்பிட்டல் ஒவ்வொரு கார்பனிடமும் π பிணைப்புக்கு பயன்படுகிறது. இந்த நான்கு p ஆர்பிட்டல்களும் சேர்ந்து உள்ளடங்கா மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலை (delocalized molecular orbital) படம் (15-6)ல் காட்டியது போல் கொடுக்கிறது. இது நான்கு கார்பன் உட்கருவுகளையும் சூழ்ந்து கொண்டிருக்கிறது. எத்திலீனில் போன்று, இரண்டு உட்கருவுகளை மாத்திரம் சூழ்ந்திருக்கும் π-ஆர்பிட்டலை, உள்ளடங்கிய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் (localized molecular orbital) என்றழைப்பது வழங்கும். கார்பன்-1 ன் p ஆர்பிட்டல் எலெக்ட்ரான், கார்பன்-2 அல்லது கார்பன்-3 அல்லது கார்பன்-4 ஐச் சூழ்ந்து காணப்படலாம் என்பதே உள்ளடங்கா மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலின் சிறப்பு.

1, 3-பியூட்டாடையீனிலுள்ள அணுக்கள் யாவும் ஒரே தளத்தில் இருக்கின்றன. பிணைப்புகளின் நீளம் கீழ்க்கண்ட வாறு அமைந்திருப்பதாக கருதப்படுகிறது. இரண்டாவது



கார்பனுக்கும் மூன்றுவது கார்பனுக்குமிடையே யுள்ள தூரம் 1.47°A. இது C—C ஒற்றைப்பிணைப்பு நீளமான 1·54°Aக்கும், இரட்டைப்பிணைப்பு நீளமான 1·34°Aக்கும், நடுவிலுள்ளது. இரட்டைப் பிணைப்புகளின் நீளமும் சாதாரண இரட்டைப் பிணைப்பின் நீளத்திற்கு சற்று அதிகமாகவுள்ளது. π-எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி இரு முனைகளிலும் அதிகம். நடு கார்பன்கள் இரண்டினிடையேயும் இவ்வடர்த்தி குறைவு. மத்தியிலுள்ள பிணைப்பு மற்ற இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளை விட குறைந்த அடைபடாத பண்பை பெற்றிருக்கிறது.

வினாக்கள்

1. மின் வலுப்பிணைப்பு, சம வலுப்பிணைப்பு, ஈதல் சம வலுப்பிணைப்பு முதலியவைகளை விவரித்து அவைகளிடையே யுள்ள வேறுபாட்டினை கொணர்க.

2. ஆர்பிட்டல் என்பது என்ன ? எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட் டல்களின் கலப்பை விவரி.

3. 'மெலியிக் அமிலம்—ஃபியூமாரிக் அமிலம் வடிவ ஐசோமரிசம்' என்பது என்ன ? அவைகளிரண்டும் எவ்வாறு வேறுபட்ட பண்பினையுடையவைகளாக விருக்கின்றன ?

4. இரட்டைப்பிணைப்பின் கூட்டு வினைகளை அயனி முறையில் விளக்கு.

5. குறிப்பெழுதுக :-

(a) மார்க்கௌனிகாஃப் விதி (b) பர் ஆக்சைடு விளைவு (c) ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பின் கூட்டுவினை.

16. டைகார்பாக்சி அமிலங்கள்

(Dicarboxylic acids)

முக்கிய டைகார்பாக்சி அமிலங்களாவன : (1) ஆக்சாலிக் அமிலம் (Oxalic acid) (2) மலானிக் அமிலம் (Malonic acid) (3) சக்சினிக் அமிலம் (Succinic acid) (4) அடிப்பிக் அமிலம் (Adipic acid).

16-1. ஆக்சாலிக் அமிலம், HOOC-COOH

ஆக்சாலிஸ் (Oxalis) பிரிவைச் சேர்ந்த செடிகளில் ஆக்சாலிக் அமிலம் இருக்கிறது. பீட் இலைகளில் (beet leaves) பொட்டாசியம் அமில உப்பு இருப்பதாகத் தெரிகிறது. கால்சியம் ஆக்சலேட்டு படிகம், கரையாத நிலையில், செல் சுவரில் (Cell wall) இருக்கிறது.

ஆக்சாலிக் அமில தயாரிப்பு

(i) மிருதுவான மரத்தின் தூளை, அதை விட இரண்டு பங்கு எடையுள்ள பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் அடர் கரைசலில் பசையாக்கி, இரும்பு தகட்டின் மேல் மெல்லிய அடுக்குகளாகப் பரப்பி, 250°Cல் காற்றில் சூடுபடுத்த வேண்டும். செல்லுலோஸ் காரக் கரைசலால், ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு கார ஆக்சலேட்டாக (alkali oxalate) மாறுகிறது. இதை நீரால் சாறு இறக்கி, சாற்றை கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் கொதிக்க வைத்து கால்சியம் ஆக்சலேட்டு பெறப்படுகிறது. திடப்பொருளை வடிகட்டிப் பிரித்து, வேண்டிய அளவு நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை சேர்த்து, வினை புரியச் செய்தால், கால்சியம் சல்ஃபேட்டு வீழ் படிவு கிடைக்கிறது. இதை வடிகட்டிக் கிடைத்த, வடிநீரை அடர்வித்து படிகமாக்கினால் $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ படிகங்கள் கிடைக்கப் பெறுகின்றன.

இம்முறை கே.லூஸாக் (gay-Lussac) என்பவரால் 1829 ஆம் ஆண்டில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இது வியாபார முறையாக பல ஆண்டுகள் கையாளப்பட்டது. இப்பொழுது ஆக்சாலிக் அமிலம் பெரும் பாலும் சோடியம் ஃபார்மேட்டுவிலிருந்து (ii) முறைப்படி தயாரிக்கப்படுகிறது.

(ii) கார்பன் மானுக்சைடுவை 6-10 வா. ம. அ வில் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் 210°Cல் வினை புரியச் செய்தால் சோடியம் ஃபார்மேட்டு கிடைக்கிறது. சோடியம் ஃபார்மேட்டுவை உடனே 390°Cக்கு அதிக காரக் கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினால் சோடியம் ஆக்சலேட்டு கிடைக்கப் பெறுகிறது. இதை நீர்த்த H_2SO_4 உடன் வினைபுரியச் செய்து ஆக்சாலிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது. இது எளிதான, செலவு குறைந்த முறை. தற்பொழுது இதுவே வியாபார முறையுமாகும்.

$$CO + NaOH \longrightarrow HCOONa$$

$$2HCOONa \longrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2$$

சோடியம் ஃபார்மேட்டு சோடியம் ஆக்சலேட்டு

(iii) *சோதனைச் சாலை முறை*

40 கி. கருப்பஞ்சர்க்கரையை (cane sugar) அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் HNO_3 (150 க. செ. மீ) சேர்த்து, சிறிது வனடியம் பென்ட்டாக்சைடுவையும் (Vanadium pentoxide) சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் அதிக அளவில் நைட்ரஸ் புகை (nitrous fumes) வெளிவருகிறது. புகையெல்லாம் வெளிவந்த பிறகு, நீர்மத்தை நீர் தொட்டியின் மேல் வைத்து அடர்வித்து படிகமாக்கினால் ஆக்சாலிக் அமில படிகங்கள் பிரிகின்றன.

சர்க்கரையைப் போல், கிளைக்கால், ஆல்கஹால், கொழுப்பு செல்லுலோஸ் முதலிய கரிம சேர்மங்களும் ஆக்சாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன. 1776 ஆம் ஆண்டில் ஷெல்லி (Scheele) என்பவர் முதன் முதலில் இம் முறையால் கருப்பஞ்சர்க்கரையிலிருந்து ஆக்சாலிக் அமிலத்தை தயாரித்தார்.

(iv) நீரற்ற கார்பன் டை ஆக்சைடுவை அதிக அழுத்தத்தில் 360°Cல் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உலோகத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் ஆக்சலேட்டு முறையே கிடைக்கிறது.

$$2CO_2 + 2Na \longrightarrow Na_2C_2O_4$$

சோடியம் ஆக்சலேட்டு

(v) கார்பன் மின் முனைகளினிடையே, நைட்ரஜன் வளி மண்டலத்தில், மின் பொறியை தோற்றுவித்தால் சயனஜன் $(CN)_2$ கிடைக்கிறது. இதை நீரால் பகுத்தால் முதலில் ஆக்சமைடுவும், பிறகு அமோனியம் ஆக்சலேட்டுவும் கிடைக்கின்றன. அமோனியம் ஆக்சலேட்டு நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஆக்சாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$2C + N_2 \longrightarrow \underset{\text{சயனஜன்}}{(CN_2)}$$

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ CN \end{array} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\text{ஆக்சமைடு} \\ \text{(oxamide)}}}{\begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}} \xrightarrow{2H_2O} \underset{\substack{\text{அமோனியம்} \\ \text{ஆக்சலேட்டு}}}{\begin{array}{c} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{array}}$$

$$\begin{array}{c} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{array} + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + \underset{\substack{\text{ஆக்சாலிக்} \\ \text{அமிலம்}}}{\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}}$$

ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் பண்பறிசோதனை

(i) ஆக்சாலிக் அமில படிகத்தை அல்லது திண்ம ஆக்சாலிக் அமில உப்புவை அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடு படுத்தினால் கார்பன் மானாக்சைடுவும், கார்பன்டை ஆக்சைடுவும் வெளிவரும்.

(ii) ஆக்சலேட்டுவின் நடுநிலை கரைசல் கால்சியம் குளோரைடு கரைசலுடன் வினைபுரிந்து வெண்மையான (அ) வெண்ணற்ற கால்சியம் ஆக்சலேட்டு (Calcium oxalate) வீழ்படிவைத் தருகிறது. இது அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரையாது. இச்சோதனை கால்சியத்தை நிர்ணயிக்க பயன்படுகிறது.

(iii) ஆக்சாலிக் அமிலத்தை, நீர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலம் கலந்த, பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலுடன் சேர்த்து, பிறகு சூடுபடுத்தினால், பர்மாங்கனேட்டு நிறம் மறைந்து விடுகிறது.

ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் பண்புகள்

நீரற்ற அமிலத்தின் உருகுநிலை 189.5°C நீருள்ள படிகத்தின் உருகுநிலை 101°C. நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையும்

ஈதரில் மிகக் குறைவாகவே கரையும். நீரற்ற அமிலம் படிகத்தைவிட அதிகமாக உலர்ந்த ஈதரில் கரையும். ஆக்சாலிக் அமிலமும் அதன் கரையும் உப்புக்களும் விஷமுள்ளவை. அவை இரத்தத்திலிருந்தும் தசையிலிருந்தும் கால்சியத்தை கால்சியம் ஆக்சலேட்டுவாக நீக்குகின்றன. நீல லிட்மசை சிகப்பாக மாற்றுகிறது. ஆக்சாலிக் அமிலம் நீரிலியை கொடுக்காது. ஆக்சாலிக் அமிலம், பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுவின் அமிலக் கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைகிறது. இவ்வினை அளவறி பகுப்புக்கு (quantitative analysis) பெரிதும் பயன்படுகிறது. ஆல்கஹாலுடன் ஆக்சாலிக் அமிலம் அமில எஸ்ட்டரையும், சாதாரண எஸ்ட்டரையும் கொடுக்கிறது. அதுபோலவே காரக்கரைசலுடன் அமில உப்புவையும் எடுத்துக்காட்டாக: (HOOC·COOK பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் ஆக்சலேட்டு) நடுநிலை உப்புவையும் (எடுத்துக்காட்டாக: $K_2C_2O_4$, பொட்டாசியம் ஆக்சலேட்டு) தருகிறது. ஆக்சாலிக் அமிலம் அரை அமைடுவான $HOOC.CONH_2$, ஆக்சாமிக் அமிலத்தைக் (oxamic acid) கொடுக்கிறது.

வினைகள்

(i) 200°Cக்கு அருகில் பதங்கமாகி ஃபார்மிக் அமிலத்தையும் கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும் கொடுக்கிறது.

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{\text{காய்ச்சு}} CO_2 + HCOOH \xrightarrow{\text{காய்ச்சு}} CO_2 + CO + H_2O$$

(ii) சூடான பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு அமிலக் கரைசலால் ஆக்சாலிக் அமிலம் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு கார்பன் டை ஆக்சைடுவாக சிதைகிறது. இவ்வினை அளவறி பகுப்பு முறையில் (quantitative analysis) பயன்படுகிறது.

$$2KMn_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

(iii) ஆக்சாலிக் அமிலம் பிறவி நிலை ஹைட்ரஜனால் (Zn+ நீர்த்த H_2SO_4) ஒடுக்கப்பட்டு கிளைக்காலிக் அமிலத்தைக் (glycollic acid) கொடுக்கிறது.

$$H_2C_2O_4 + 4H \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

(iv) பாஸ்பரஸ்பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து ஆக்சாலில் குளோரைடுவைத் தருகிறது. ஆக்சலில் குளோரைடு சிதைவுற்ற கார்போனைல் குளோரைடுவையும் கார்பன் மானுக்சைடுவையும் தருகிறது.

$$H_2C_2O_4 + 2\,PCl_5 \longrightarrow ClOC\cdot COCl + 2\,POCl_3 + 2HCl$$

ஆக்சாலிக் அமிலம் → ஆக்சாலில் குளோரைடு

$$ClOC.\,COCl \longrightarrow COCl_2 + CO$$

கார்பனைல் குளோரைடு

(v) அமோனியம் ஆக்சலேட்டுவை உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் ஆக்சமைடு கிடைக்கிறது.

$$(NH_4)_2\,C_2O_4 \longrightarrow \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + H_2O$$

அம்மோனியம் ஆக்சலேட்டு → ஆக்சமைடு

(vi) எத்தில் ஆக்சலேட்டு அல்லது ஆக்சலில் குளோரைடுவை அமோனியாவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஆக்சமைடு கிடைக்கிறது.

$$(CO)Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + 2\,HCl$$

ஆக்சலில் குளோரைடு

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2NH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

எத்தில் ஆக்சலேட்டு

பயன்கள்

பதனிடும் பொழுது தோலை சுத்தி செய்யவும், சாயம் நனைக்கும் பொழுது நிறம் ஊன்றியாகவும், (mordant) பயன்படுகிறது. அநேக உலோக பாலிஷ்களிலிருக்கிறது. பொட்டாசியம் குவாட்ராக்சலேட்டு (Potassium quadroxalate) அல்லது சாரல் உப்பு (Sorral salt) KHC_2O_4, $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ மசிக் கரையையும், இரும்புக் கரையையும் போக்குகிறது. வைக்கோலின் நிறந்தைப் போக்கவும் பயன்படுகிறது. இது துருவை (rust) நீக்கும் தன்மையது. பொட்டாசியம் பெர்ரஸ் ஆக்சலேட்டு

$K_2Fe(C_2O_4)_2 . H_2O$ என்ற சேர்மம் ஒளிப்படத்தை கழுவ 'டெவலப்பர்' (developer) ஆக பயன்படுகிறது.

16-2. *மலானிக் அமிலம்* (Malonic acid), $CH_2(COOH)_2$

கால்சியம் மலானேட்டாக பீட்ரூட்டில் கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு

(i) மாலிக் அமிலத்தை குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மலானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இம்முறையே முதன் முதலில் 1858ஆம் ஆண்டில் கையாண்ட முறையாகும்.

$$\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 2O \longrightarrow \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + CO_2 + H_2O$$

மாலிக் அமிலம் (malic acid) — மலானிக் அமிலம்

(ii) பொட்டாசியம் மானோ குளோரோ அசெட்டேட்டுவை, பொட்டாசியம் சயனைடுவின் நீர்க்கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் சயனோ அசெட்டேட்டு விளைகிறது. இதை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் நீரால், பகுத்தால் மலானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_2Cl\,COOK \xrightarrow{KCN} CH_2.CN\,COOK$$

பொட்டாசியம் மானோ குளோரோ அசெட்டேட்டு — பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட்டு

$$\xrightarrow[HCl]{H_2O} \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + NH_4Cl + KCl$$

மலானிக் அமிலம்

(iii) சயனோ அசெட்டிக் அமிலத்தை எத்தில் ஆல்கஹாலுடன் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடனும் சூடுபடுத்தினால் மலானிக் எஸ்டர் கிடைக்கும்.

$$CH_2CN\,COOH + H_2SO_4 + 2\,C_2H_5OH \rightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NH_4HSO_4$$

பண்புகளும் வினைகளும்

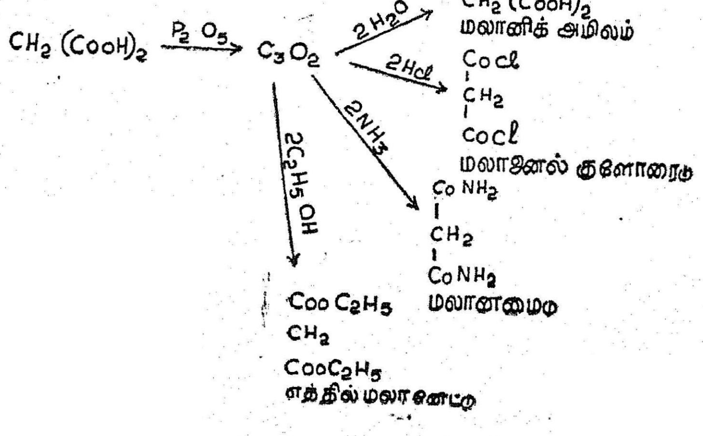
மலானிக் அமிலம் வெண்மையான படிக திண்மமாகும். உருகுநிலை 134°C. நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும். உருகு நிலைக்குமேல் சூடுபடுத்தினால் கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும் அசெட்டிக் அமிலத்தையும், கொடுக்கிறது.

$$\underset{\text{மலானிக் அமிலம்}}{CH_2(COOH)_2} \longrightarrow \underset{\text{அசெட்டிக் அமிலம்}}{CH_3COOH} + CO_2$$

(i) இரண்டு—COOH தொகுதிகள் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் பிணைந்திருக்கும் சேர்மத்தை உருகுநிலைக்கு காய்ச்சினால் மேலுள்ள வினையைக் கொடுத்து, மானோ கார்பாக்சி அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது டை கார்பாக்சி அமிலத்தின் பொதுப் பண்பாகும்.

$$R_1R_2C\,(COOH)_2 \longrightarrow R_1R_2CHCOOH + CO_2$$

(ii) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடுவுடன் சேர்த்து காய்ச்சினால் கார்பன் சப் ஆக்சைடு, C_3O_2, கிடைக்கும். இது ஒரு விஷவாயு. கொதிநிலை 7°C. துர்நாற்றமுடையது. கார்பன் சப் ஆக்சைடு நீருடன் மலானிக் அமிலத்தையும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் மலனைல் குளோரைடுவையும், அமோனியாவுடன் மலானமைடுவையும், ஆல்கஹாலுடன் எத்தில் மலானேட்டையும் கொடுக்கிறது.



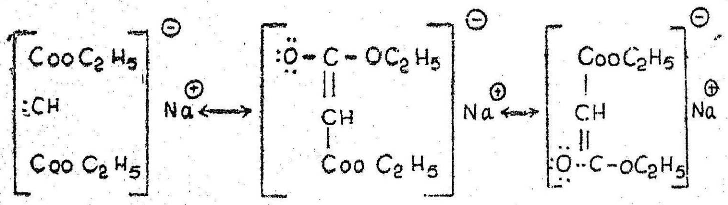
(iii) $CH_2\ COOH_2 + Br_2 \longrightarrow CHBr\ (COOH)_2 + HBr$

(iv) $CH_2\ (CooH)_2 \xrightarrow{HNO_2} C(=NOH)(CooH)_2 \xrightarrow{H_2O} Co\ (CooH)_2$

மெசாக்சாலிக் அமிலம்

16-2. (a) *மலானிக் எஸ்ட்டர்* (Malonic ester), $CH_2(COOC_2H_5)_2$

நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 198°C. நறுமணமுடையது. தொகுப்புக் கரணியாகப் (synthetic reagent) பயன்படுகிறது. $—CO—CH_2—CO—$ தொகுதியை யுடையதாகையால் கீட்டோ-, ஈனுல் கலவையாக விருக்கிறது. $—CH_2—$ தொகுதியின் ஹைட்ரஜனை சுலபமாக சோடியத்தால் பதிலீடு செய்யலாம். இதை அமில மெத்திலீன் ஹைட்ரஜன் (acid methylene hydrogen) என்று கூறுவதுண்டு. சோடியம் இந்த ஹைட்ரஜனை பதிலீடு செய்கிறது. பதிலீடு செய்யப்பட்ட பிறகு கிடைக்கும் கார்பேனியோன் அயனி (Carbanion) கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மூன்று அமைப்புகளின் உடன் இசைவால் (resonanee) நிலைத் தன்மையைப் பெறுகிறது.



எத்தில் மலானேட்டுவின் எதிர் மின் அயனியில், மூலக்கூறு மண்டலக் கொள்கைபடி (molecular orbital theory), உள்ள டங்காத ஆர்பிட்டல் (delocalised orbital) மேலே கூறப்பட்டுள்ள உடன் இசைவில் ஈடுபட்டிருக்கின்ற ஐந்து அணுக்களையும் (மூன்று கார்பன் + இரண்டு ஆக்சிஜன்) சூழ்ந்து இருக்கிறது.

டை எத்தில் சோடியம் மாலானேட்டுவின் சோடியம் உப்பு வீரிய கருகவர் தன்மையது. ஆகையால் அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் ஹாலைடு அயனியை சுலபமாக பதிலீடு செய்கிறது.

$$NaCH\ (COOC_2H_5)_2 + C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr$$

சோடியம் மலானிக் எஸ்ட்டர்

தயாரிப்பு

உலர்ந்த பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட்டுவை ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவுடனும் எத்தில் ஆல்கஹாலுடனும் வினை புரியச் செய்தால் எத்தில் மலானிக் எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது.

$$CH_2(CN)COOK + 2HCl + 2C_2H_5OH \longrightarrow CH_2(COOC_2H_5)_2 + KCl + NH_4Cl$$

பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட்டு → எத்தில் மலானிக் எஸ்ட்டர்

தொகுப்பு முறை பயன்கள் (Synthetic uses)

(1) *பதிலீடு செய்யப்பட்ட மாலானிக் அமிலங்கள்*

மாலானிக் எஸ்ட்டரை சோடியம் அல்லது சோடியம் எத்தாக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் மாலானிக் எஸ்ட்டரின் சோடியம் வழிப் பொருள் கிடைக்கிறது.

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 + NaOEt \longrightarrow CHNa(COOC_2H_5)_2 + EtOH$$

மாலானிக் எஸ்ட்டர் + சோடியம் எத்தாக்சைடு → சோடியோ-மலானிக் எஸ்ட்டர்

$Et^- = C_2H_5^-$

சோடியோ மலானிக் எஸ்ட்டரின் ஆல்கஹால் கரைசலை அல்க்கைல் ஹாலைடுவுடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் பதிலீட்டு மலானிக் எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது. எஸ்ட்டரை நீராற் பகுத்தால் பதிலீடு செய்யப்பட்ட மலானிக் அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$CHNa(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5I \longrightarrow CH(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 + NaI$$

எத்தில் மலானிக் எஸ்ட்டர்

$$CH(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow CH(C_2H_5)(COOH)_2 + 2C_2H_5OH$$

எத்தில் மலானிக் அமிலம்

எத்தில் மலானிக் எஸ்ட்டரில் கிளர்வு கொண்ட மெத்திலீன் ($-CH_2^-$) தொகுதியின் ஒரு ஹைட்ரஜன் அல்க்கைல் தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருப்பதைக் கண்டோம். மற்ற

ஹைட்ரஜனையும் மேலே கூறப்பட்ட முறையிலேயே பதிலீடு செய்யலாம். கீழே காண்க :

$CH(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 + NaOEt \longrightarrow C(Na)(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 + EtOH$

எத்தில் மலானிக் எஸ்ட்டர் → சோடியோ-எத்தில் மலானிக் எஸ்ட்டர்

$C(Na)(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 + CH_3I \longrightarrow C(CH_3)(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 + NaI$

எத்தில் மெத்தில் மலானிக் எஸ்ட்டர்

$C(CH_3)(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow C(CH_3)(C_2H_5)(COOH)_2 + 2C_2H_5OH$

எத்தில் மெத்தில் மலானிக் அமிலம்

(ii) *ஈர் உப்பு மூலத்திறன் உள்ள அமிலங்களும், பல் உப்பு மூலத்திறன் உள்ள அமிலங்களும்* (Dibasic and Polybasic acids)

(அ) மாலானிக் எஸ்ட்டரின் சோடியம் வழிப்பொருளை அயோடினுடன் வினை புரியச் செய்தால் டெட்ரா கார்பாக்சி எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கிறது. இதை நீரால் பகுத்தால் டெட்ரா கார்பாக்சி அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை சூடுபடுத்தினால் டை கார்பாக்சி அமிலம் கிடைக்கிறது,

$$2CHNa(COOC_2H_5)_2 + I_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{array} + 2NaI$$

டெட்ராகார்பாக்சி எஸ்ட்டர்

$$\begin{array}{l} CH(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{array} + 4H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} CH(COOH)_2 \\ | \\ CH(COOH)_2 \end{array} + 4C_2H_5OH$$

ஈத்தேன் டெட்ரா கார்பாக்சி அமிலம்

$$\begin{array}{l} CH(COOH)_2 \\ | \\ CH(COOH)_2 \end{array} \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்து}} \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

சக்சினிக் அமிலம்

(ஆ) சோடியம் மலானிக் எஸ்ட்டரை, முடிவில் ஹாலஜன் அணுக்களையுடைய அல்க்கைலீன் டைஹாலைடுவுடன் வினை புரியச் செய்தும் டை கார்பாக்சி அமிலத்தை பெறலாம்.

$$2\ CHNa(COOC_2H_5)_2 + Br \cdot CH \cdot CH_2Br \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\ CH(COOC_2H_5) \\ | \\ CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \end{array} + 2NaBr$$

பியூட்டேன் டெட்ரா கார்பாக்சி எஸ்ட்டர்

$$\begin{array}{l} CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \end{array} \xrightarrow{\text{நீரால் பகுப்பு}} \begin{array}{l} CH_2CH(COOH_5)_2 \\ | \\ CH_2CH(COOH_5)_2 \end{array}$$

சூடு

படுத்து

$$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \; COOH$$

அடிப்பிக் அமிலம்
(Adipic adid)

(iii) மலானிக் அமிலமும், அதன் அல்க்கைல் பதிலீட்டு சேர்மங்களும், சூடு படுத்திஞல் கார்பன் டை ஆக்சைடுவை வெளிவிட்டு மாஞே கார்பாக்சில் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.

$$R_1R_2C(COOH)_2 \xrightarrow[\text{படுத்து}]{\text{சூடு}} R_1R_2CHCOOH - CO_2$$

பதிலீட்டு மலானிக் அமிலம் — கொழுப்பு அமிலம்

(iv) *தெவிட்டாத அமிலங்கள்* (unsaturated acids)

ஆல்டிஹைடு மலானிக் எஸ்ட்டருடன் வினைபுரிந்து தெவிட்டாத அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$RCHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow RCH(OH)CH(COOC_2H_5)_2$$

ஆல்டிஹைடு — ஆல்டால்

$$RCH(OH)CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{-H_2O} R\,CH = C(COOC_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow[\text{பகுப்பு}]{\text{நீரால்,}} RCH = C(COOH)_2$$

$$RCH = C(CCOH)_2 \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்து}} RCH = CHCOOH$$

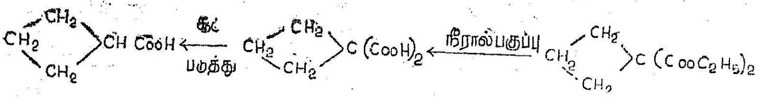
அடைபடாத அமிலம்

(v) *வளைய சேர்மங்கள்* (Cyclic compounds)

டிரை மெத்திலீன் டைபுரோமைடு சோடியம் மலானிக் ஒஸ்ட்டருடன் வினை புரிந்து வளைய சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$BrCH_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + CNa_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow 2NaBr +$$

டிரை மெத்திலீன்
டை புரோமைடு

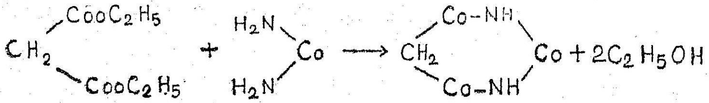


சைக்ளோ பியூட்டேன் மானோகார்பாக்சிலிக் அமிலம்

சைக்ளோ பியூட்டேன் டைகார்பாக்சிலிக் எஸ்ட்டர்

(iv) *பல் விதக்கண்ணி வளைய சேர்மங்கள்* (Heterocyclic cmpounds).

மலானிக் எஸ்ட்டர், யூரியாவுடன் வினைபுரிந்து, மலனைல் யூரியா அல்லது மார்பிட்யூரிக் அமிலம் (Marbituric anid) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



(vii) *கீட்டோன்கள்* (Ketones)

சோடியமும் அமில குளோரைடுவையும் மலானிக் எஸ்ட்டருடன் வினைபுரிந்துக் கிடைத்த வினைபொருளை நீரால் பகுத்தால் கீட்டோன் கிடைக்கிறது.

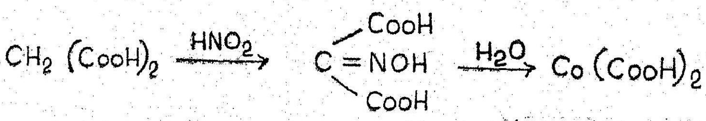
$$RCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{(2) அமிலகுளோரைடு } R'COCl]{\text{(1) சோடியம்}} R'CO\,CR(COOC_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow[\text{ஆவிமீள் கொதிப்பு}]{CH_3COOH} R'\,CO\,CH_2R.$$

கீட்டோன்

(viii) *மெசாக்சாலிக் அமிலம்* (Mesoxalic acid)

மெசாக்சாலிக் அமிலத்தின் மற்றொரு பெயர் கீட்டோ மலானிக் அமிலம் (ketomaloic acid)



$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{செலினியம் டை ஆக்சைடு}]{\text{ஆக்சிஜன் ஏற்றம்}} CO(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} CO(COOH)_2$$

எத்தில் மெசாக்சலேட்டு; மெசாக்சாலிக் அமிலம்

குறிப்பு

மேலே கூறப்பட்ட தொகுப்பு வினைகள் மலானிக் எஸ்டருக்கும் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டருக்கும் மாத்திரம் உரியதல்ல. இரண்டு எதிர்மின் தொகுப்புகளுக்கு (—CCO—,...CN, —COOH,.........) நடுவிலிருக்கும் எல்லா கிளர்வு கொண்ட மெத்திலீன் ($—CH_2—$) தொகுதிக்கும் இவ்வினைகள் பொதுவானதாகும். $CK \cdot CH_2\ COOEt$ என்ற வாய்பாடையுடைய சயனோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரும் இவ்வினைகளை கொடுக்கவல்லது.

16-3 *சக்சினிக் அமிலம்* (Succinic acid)

ஆம்பர் (Amber) என்ற பிசின் பொருளை உலர்ந்தமுறையில் காய்ச்சி வடித்தால் சக்சினிக் அமிலம் சிறிய அளவில் கிடைக்கிறது. ஆல்கஹால் நொதித்தலிலும் சிறிதளவு சக்சினிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. *தயாரிப்பு*.

(i) கார்பன், ஹைட்ரஜன் சேர்க்கையால் முதலில் அசெட்டிலீனைப் பெற்று. பிறகு எத்திலீனை தொகுத்து, அதிலிருந்து கீழ்க் கண்டமுறையில் சக்சினிக் அமிலத்தை தொகுக்கலாம்.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{Br_2} \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \xrightarrow{KCN} \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} \xrightarrow[\text{பகுப்பு}]{\text{நீரால்}} \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

எத்திலீன்; எத்திலீன் புரோமைடு; எத்திலீன் சயனைடு; சக்சினிக் அமிலம்

(ii) டார்ட்ரேட்டு அல்லது மாலேட்டு, யீஸ்ட்குள் (yeast) உதவியால் நொதித்தலுக்கு உட்படுத்தினுல் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் ஏற்பட்டு சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

ஹைட்ரயாடிக் அமிலத்தாலும் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தை ஏற்படுத்தலாம்.

$$\begin{array}{l} CH\,OH\,COOH \\ | \\ CH\,OH\,COOH \end{array} \xrightarrow{HI} \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

டார்ட்டாரிக் அமிலம் (Tartaric acid) — சக்சினிக் அமிலம்.

$$\begin{array}{l} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH_2\,COOH \end{array} \xrightarrow{HI} \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

மலானிக் அமிலம்
(Malaic acid)

(iii) தெவிட்டாத டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களை ஒடுக்கினுல் தெவிட்டிய டைகார்பாக்சாலிக் அமிலம் கிடைக்கும். உதாரணமாக மெலியிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. வியாபாரமுறையில் பென்சீனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து கிடைக்கப் பெற்ற மெலியிக் அமிலத்தை மின் பகுளி ஒடுக்கத்தாலோ அல்லது வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஒடுக்கியோ, சக்சினிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$\begin{array}{l} HC-COOH \\ \parallel \\ HC\,.\,COOH \end{array} + 2H \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2COCH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

மெலியிக் அமிலம் — சக்சினிக் அமிலம்

(iv) மலானிக் எஸ்ட்டரின் சோடியம் வழிப்பொருளை அயோடினுடன் வினைபுரியச் செய்து கீழ்க்கண்ட வினைகளால் சக்சினிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$2\,CHNa\,(COOC_2H_5)_2 + I_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{array}$$

நீரால் பகுப்பு:

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH(COOH)_2 \\ | \\ CH(COOH)_2 \end{array}$$

சூடு படுத்து:

$$\downarrow \quad \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

சக்சினிக் அமிலம்

(v) β-அயோடோ புரொப்பியானிக் அமிலத்திலிருந்து கீழ்க் கண்டமுறையில் பெறலாம்.

$$\begin{array}{l} CH_2I \\ | \\ CH_2\,COOH \end{array} \xrightarrow{KCN} \begin{array}{l} CH_2CN \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

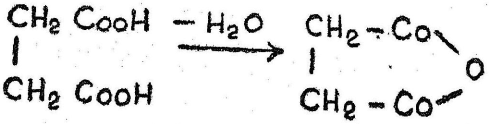
β-அயோடோ புரொப்பியானிக் அமிலம் — சக்சினிக் அமிலம்

பண்புகளும் வினைகளும்

நிறமற்ற படிக திண்மம். சக்சினிக் அமிலத்தின் உருகு நிலை 185°C. ஈதரில் கரையாது. நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் சாதாரணமாகக் கரையும். கிளைக்காலுடன் (glycol) சேர்ந்து ஆல்கிட்ரெசின் (alked rasin) என்ற பாலி எஸ்ட்டரைத் தருகிறது. அமிலம் வீரியமற்றது. மற்ற அமிலங்களைப்போல் அமில குளோரைடு, உப்பு, எஸ்ட்டர் முதலிய சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. பொட்டாசியம் சக்சினேட்டுவின் அடர்ந்த நீர்க்கரைசலை மின் பகுப்புக்கு உட்படுத்தினால் எத்திலீன் கிடைக்கிறது. சூடு படுத்தினால் சுலபமாக சக்சினிக் நீரிலியைத் (succinic anhydride) தருகிறது.

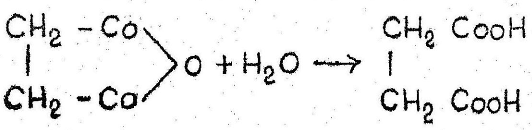
16·3 (a) *சக்சினிக் நீரிலி*

சக்சினிக் அமிலத்தை அசெட்டிக் நீரிலி அல்லது அசெட்டைல் குளோரைடுவுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் சக்சினிக் நீரிலி கிடைக்கும்.



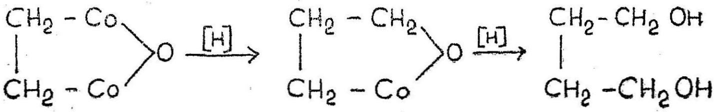
சக்சினிக் அமிலம் — சக்சினிக் நீரிலி

(i) சக்சினிக் நீரிலியை நீருடன் சேர்த்து கொதிக்கவைத்தால் சக்சினிக் அமிலம் கிடைக்கும்.



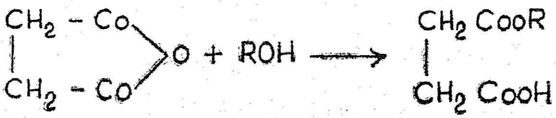
சக்சினிக் அமிலம்

(ii) சக்சினிக் நீரிலியை சோடியம்—ஆல்கஹால் கலவையால் ஒடுக்கினால் γ-பியூட்டிரோலாக்ட்டோனையும், பிறகு டெட்ராபிலகு டெட்ரா மெத்திலீன் கிளைக்காலையும் பெறலாம்.



γ-புயூட்டிரோ லாக்ட்டோன் (γ-Butyrolactone	டெட்ரா மெத்திலீன் கிளைக்கால்

(iii) ஆல்கஹாலுடன் அரை வழிப்பொருளான (half derivative) அமில எஸ்ட்டரை (acid ester) கொடுக்கிறது.

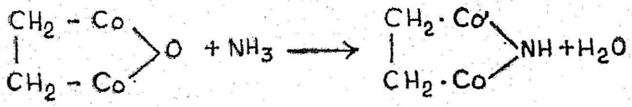


16-3 (b) சக்சினிமைடு (Succinimide)

சக்சினிமைடு ஒரு வெள்ளை படிகமாகும். உருகுநிலை 125°C நீரில் சுலபமாக கரையும். வீரிய மற்ற அமிலம்.

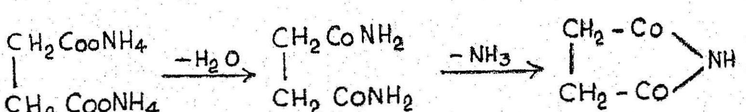
தயாரிப்பு

(i) சக்சினிக் நீரிலியை நீரற்ற அமோனியா வாயுவின் வளிமண்டலத்தில் சூடு படுத்தினால் சக்சினிமைடு கிடைக்கும்.



சக்சினிக் நீரிலி	சிக்சினிமைடு

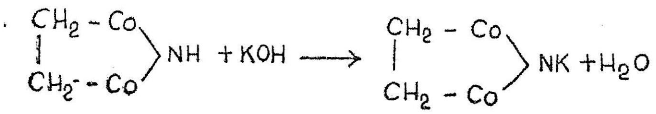
(ii) அமோனியம் சக்சினேட்டை திடீரென காய்ச்சி வடித்தால் முதலில் அமைடு விளைந்து பிறகு இமைடாக வெளிவரும்.



அமோனியம் (Ammoninm succinate)	சக்சினமைடு (Succinamide)	சக்சினிமைடு (Succinimide)

வினைகள்

(i) இரண்டு எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகளுக்கு (—CO—) நடுவில் இருக்கும் இமிடோ தொகுதியின் (—NH—) ஹைட்ரஜன் உலோக அணுவால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது.



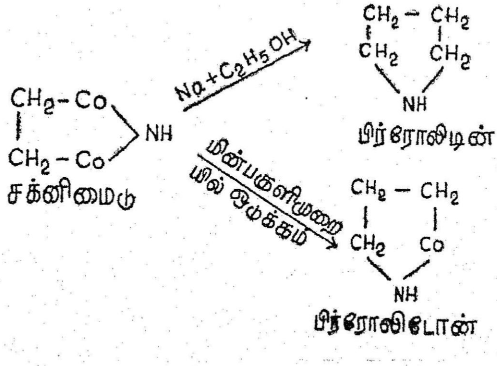
மெர்குரி பதிலீடு செய்த சேர்மம் மருந்தாக பயன்படுகிறது.

(ii) சின்க்தூளுடன் (Zinc dust) சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் பிர்ரோல் (Pyrrole) என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது.

சக்சினிமைடு பிர்ரோல்

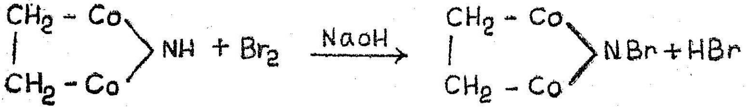
(iii) *சக்சினிமைடுவின் ஒடுக்கம்*

சக்சினிமைடுவை சோடியம்-எத்தனால் கலவையால் ஒடுக்கினால் பிர்ரோலிடின் (Pyrrolidine) என்ற சேர்மமும், மின்பகுளி முறையால் ஒடுக்கினால் பிர்ரோலிடோன் (Pyrrolidone) என்ற சேர்மமும் கிடைக்கிறது.



(vi) N-புரோமோ சக்ஸினிமைடு (N-bromo succinimide)

சக்சினிமைடுவுடன் 0°Cல், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு முன்னிலையில், புரோமின் வினை புரிந்தால், N-புரோமோ சக்சினிமைடு கிடைக்கிறது.



சக்சினிமைடு N-புரோமோ சக்சினிமைடு

ஒலிஃபின் சேர்மங்களை அல்லைல் இடத்தில் (allyl position) புரோமினால் பதிலீடு செய்ய N-புரோமோ சக்சினிமைடு பயன் படுகிறது.

$$-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{சக்சினிமைடு}]{\text{N-புரோமோ}} -CHBr-CH=CH_2$$

$$CH_3\cdot CH=CH\cdot COOCH_3 \xrightarrow[\text{சக்சினிமைடு}]{\text{N-புரோமோ}} CH_2BrCH=CHCOOCH_3$$

N-புரோமோ சக்சினிமைடு அக்ஸிஜன் ஏற்றும் கரணியாகவும் பயன்படுகிறது. அது ஓரிணை ஆல்கஹாலை ஆல்டிஹைடு வாகவும், ஈரிணை ஆல்கஹாலை கீட்டோனாக்கவும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கிறது.

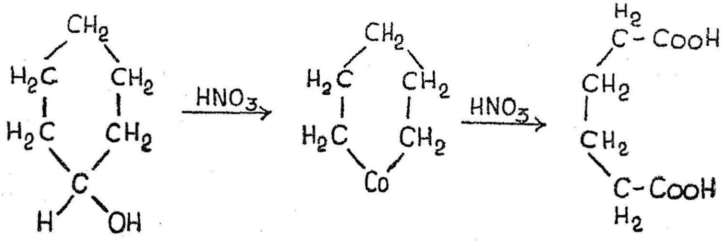
16-4. *அடிப்பிக் அமிலம்* (Adipic acid)

அடிபிக் அமிலம் ஒரு படிக திண்மம். உருகுநிலை 150°C. அடெப்ஸ் (adeps) என்றால் கொழுப்பை குறிப்பதாகும். கொழுப்பை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து கிடைக்கப் பெற்றதால் இப் பெயர் வழங்கலாயிற்று. அடிபிக் அமிலம் நைலான் (nylon) செய்ய உதவுகிறது.

தயாரிப்பு

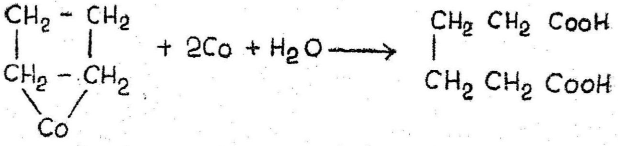
(i) நிலக்கரித் தாரிலிருந்து (Coal tar) கிடைக்கும், பீனாலை (Phenol), ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்து கிடைக்கப் பெற்ற

சைக்ளோ ஹெக்சனல் (Cyclohexanol) சேர்மத்தை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அடிப்பிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



சைக்ளோ ஹெக்சனல் | சைக்ளோ ஹெக்சனேன் (cyclohexanone) | அடிப்பிக் அமிலம் விளைச்சல் 58%

(ii) டெட்ரா ஹைட்ரோ ஃபியூரான் (tetrahydro furan), கார்பன் மானாக்சைடுவுடனும், நீருடனும், வினை புரிந்து அடிபிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



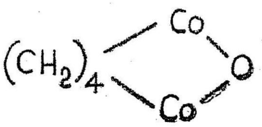
டெட்ராஹைட்ரோ பியூரான் | அடிப்பிக் அமிலம்

வினைகள்

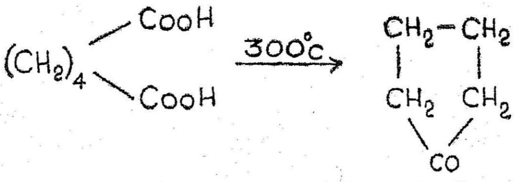
(i) அடிப்பிக் அமிலத்தை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் நெடுக்கை பலபடி நீரிலியைக் (linear polymeric anhydride) கொடுக்கிறது. இதை குறையழுத்தத்தில் காய்ச்சி

$$HOOC-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\left[-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\right]_n-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4COOH.$$

வடித்தால் ஒரு படியான அடிப்பிக் நீரிலி கிடைக்கிறது. இதை சூடுசெய்தால் சுலபமாக பலபடி நீரிலி கிடைக்கிறது.



(ii) அடிப்பிக் அமிலத்தை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சேர்த்து 300°Cல் காய்ச்சி வடித்தால் வளைய பென்ட்டனோன் (cyclopentanone) கிடைக்கிறது.



வளைய பென்ட்டனோன்

16-4. (a) பலிமைடுவும் (Polyamide) நைலானும் (Nylon)

ஈர் உப்பு மூலத்திறனுள்ள அமிலங்களும் (dibasic acid) டை அமீன்களும் (diamines) சேர்ந்து விளைவித்த பல் அமைடு பிளாஸ்டிக்கின் பெயர் நைலானாகும். நைலான் என்ற பெயரின் பின்வரும் எண்கள் பலபடியிலுள்ள டை அமீனின் கார்பன் அணுக்களையும் காட்டுகிறது. அதிகமாக பயன்படும் டை அமீன் ஹெக்சா மெத்திலீன் டை அமீனாகும் (hexa methylene diamine). அடிப்பிக் அமில டை அமைடுவை ஒடுக்கி ஹெக்சா மெத்திலீன் டை அமீனைப் பெறலாம். நைலான் தகடாகவும், நூலாகவும், சாதாரன வெப்ப நிலையிலேயே (cold drawn) தயாரிக்கலாம். பண்புக்கு தகுந்தவாறு அமிலத்தையும் அமீனையும் மாற்ற வேண்டும். நைலான்-66 என்பது ஹெக்சா மெத்திலீன் டை அமீனிலிருந்தும், அடிப்பிக் அமிலத்திலிருந்தும், கிடைத்த பல் அமைடு பலபடியாகும்.

$NH_2(CH_2)_6NH_2$ + $HOOC(CH_2)_4COOH$

ஹெக்சா மெத்திலீன் டை அமீன்   அடிப்பிக் அமிலம்

$$\xrightarrow[\text{சூடுபடுத்து}]{\text{குறையழுத்ததில்}} H_2O + \text{நைலான்-66}$$

$$-[-NH\cdot(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_4CO-]-_n$$

நைலான் 66

நைலான் 610 என்பது ஹெக்சா மெத்திலீன் டை அமீனும் செபாசிக் அமிலமும் (Sebacic acid) $HOOC(CH_2)_8$ COOH சேர்ந்து விளைவித்த பல் அமைடு பலபடியாகும். நைலான்-6 என்பது E-காப்ரோலாக்டம் (E-Caprolactam) பலபடியாகும்.

$$—[—(CH_2)_5—NH—CO—]—$$

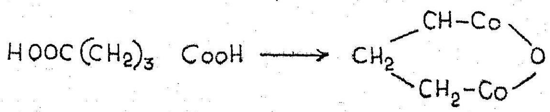
நைலான் 6

16-5. *மற்ற டை கார்பாக்சி* (dicarboxy) *அமிலங்கள்*

ஈர் உப்பு மூலத்திறனுள்ள அமிலங்கள் நிறமற்றவை. படிக திண்மங்கள் கீழ்ப்படியிலுள்ள சேர்மங்கள் நீரில் கரையும். மேல் படியிலுள்ள சேர்மங்கள் குறை கரை திறனையுடையவை டைபேசிக் அமிலங்கள் நீராவியில் ஆவியாகாது. ஒற்றைப் படை கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலம் படிவரிசையில் அதற்கு முந்தைய இரட்டைப்படை கார்பன் அணுக்களை யுடைய அமிலத்தைவிட உருகுநிலையில் குறைவாகவிருக்கிறது.

			உருகுநிலை °C
ஆக்சாலிக் அமிலம்	HOOC · COOH	—	189
மலானிக் அமிலம்	$HOOC\,CH_2 \cdot COOH$	—	136
சக்சினிக் அமிலம்	$HOOC\,(CH_2)_2\,COOH$	—	185
குளுட்டாரிக் அமிலம்	$HOOC\,(CH_2)_3\,COOH$	—	98
அடிப்பிக் அமிலம்	$HOOC\,(CH_2)_4\,COOH$	—	153
பிமலிக் அமிலம்	$HOOC\,(CH_2)_5\,COOH$	—	106

நான்கு அல்லது ஐந்து கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங் களை சூடுபடுத்தினால் நீரிலி கிடைக்கிறது.



இம்மாதிரியே டைபேசிக் அமிலத்தின் அமோனியம் உப் புவை சூடுபடுத்தினால் உள் இமைடு (Inner imide) கிடைக்கிறது. பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடு டை கார்பாக்சி அமிலத் துடன் வினைபுரிந்து டை அமில குளோரைடுவைத் தருகிறது.

கார்பாக்சில் தொகுதி எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையுள்ளதாகையால் டைகார்பாக்சில் அமிலம் வீரியமுள்ளது. ஆக்சாலிக் அமிலம், அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட, வீரியமுள்ளதாகவிருப்பதற்கு இதுவே காரணமாகும். இரண்டு—COOH தொகுதிகளுக்கும் நடுவிலிருக்கும் தூரம் அதிகமாக அதிகமாக எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு குறைந்து அமிலத்தின் வீரியமும் குறையும். ஆக்சாலிக் அமிலம், மலானிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் அதிகம். மலானிக் அமிலம் சக்சினிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் அதிகம். இரண்டு —COOH தொகுதிகள் ஒரே கார்பனுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும், அமிலத்தை சூடுபடுத்தினால், CO_2 நீக்கப்பட்டு, கொழுப்பு அமிலம்விளைகிறது.

வினுக்கள்

1. டை எத்தில் மலானேட்டை தூய்மையானமுறையில் தயாரிப்பது எப்படி? அதனால் கொடுக்கப்பட்ட சில சேர்மங்களைக் கூறு. அவை எவ்வாறு தொகுக்கப்படுகின்றன என்பதையும் விவரி?

2. ஆக்சாலிக் அமிலத்தை வியாபார முறையில் தயாரிப்பது எப்படி?

3. குறிப்பு எழுதுக:

(a) நைலான் (b) சக்சினிமைடு (c) N-புரோமோசக்சினிமைடு (d) பொட்டாசியம் குவாட்ராக்சலேட்டு (e) கிளர்வு கொண்ட மெத்திலீன் தொகுதி

4. ஆக்சாலிக் அமிலம் (a) ஆல்கஹால் (b) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடு (c) அடர்ந்த சூடான சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் (d) பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு முதலியவைகளுடன் வினைபுரிவது எப்படி?

17. ஹைட்ராக்சி பாலிபேசிக் அமிலங்களும், அடைபடாத டை பேசிக் அமிலங்களும்

(Hydroxy polybasic acid and unsaturated dibasic acids)

முக்கிய ஹைட்ராக்சி பாலிபேசிக் அமிலங்கள் (1) டார்ட்டாரிக் அமிலம் (2) சிட்ரிக் அமிலம்; முக்கிய ஆக்சோ அமிலம்—அசெட்டோன் டை கார்பாக்சி அமிலம், முக்கிய அடைபடாத டை பேசிக் அமிலங்கள்—ஃபியூமாரிக் அமிலமும் மெலியிக் அமிலமும் ஆகும். இவையாவும் இப்பாடத்தில் விவரிக்கப்படும்.

17-1. *டார்ட்டாரிக் அமிமம்* (Tartaric acid), HOOC—CH(OH)—CH(OH)COOH

இது நான்கு ஐசோமர்களில் இருக்கிறது (a) வலம் சுழற்றும் ஐசோமர் (dextro or d—) (b) இடம் சுழற்றும் ஐசோமர் (laevo or l—) (c) சுழிமாய் கலவை (Recemic—) (d) மெசோ ஐசோமர் (Meso—)

17-1. (a) *வலம் சுழற்றும் டார்ட்டாரிக் அமிலம்* (Dextro-tartaric acid)

புளி திராட்சை முதலிய பழங்களில் தனியாகவோ பொட்டாசியம் உப்பாகவோ கிடைக்கிறது. திராட்சை ரசத்தை ஒயினாக மாற்ற நொதித்தலுக்கு உட்படுத்தும் பொழுது, பொட்டாசியம் அமில டார்ட்டரேட்டு, பழுப்பு நிறமான திண்மமாக பிரிகிறது. இந்த பழுப்புநிற திண்மத்தை ஆர்கால் (argol) அல்லது டார்டர் (tartar) என்று கூறுவது வழக்கம். ஆர்காலை

படிகமாக்கிப்பிரித்த தூய்மையான உப்பை டார்ட்டர் கிரீம் (cream of tartar) என்று கூறுவர்.

தயாரிப்பு

சுத்தி செய்யாத ஆர்காலை கொதிக்கும் நீரில் கரைத்து, சுண்ணாம்புக்கட்டியால் (chalk) நடுநிலையாக்கினால், பாதி நார் மலை கால்சியம் டார்ட்டரேட்டாகவும், பாதி நடுநிலை பொட்டாசியம் டார்ட்டரேட்டாகவும் மாறுகிறது. கால்சியம் டார்ட்டரேட்டு நீரில் கரையாது. பொட்டாசியம் டார்ட்ரேட்டு நீரில் கரையும். வடிகட்டி பிரித்தெடுத்து வடிநீரை மறுபடியும் கால்

$$2KHC_4H_4O_6 + CaCO_3 \longrightarrow K_2C_4H_4O_6 + CaC_4H_4O \downarrow + CO_2 + H_2O$$

பொட்டாசியம் டார்ட்டரேட்டு; கால்சியம் டார்ட்ரேட்டு

சியம் குளோரைடுடன் வினைபுரியச் செய்தால் பொட்டாசியம் டார்ட்டரேட்டுஆகவும் கால்சியம் டார்ட்டரேட்டாகவும் மாறு

$$K_2C_4H_4O_6 + CaCl_2 \longrightarrow CaC_4H_4O_6 \downarrow + 2KCl$$

பொட்டாசியம் டார்ட்டரேட்டு; கால்சியம் டார்ட்டரேட்டு

கிறது. வீழ்ப்படிவான கால்சியம் டார்ட்டரேட்டை வடி கட்டிப் பிரித்துமுதல் வினையால் விளைந்த கால்சியம் டார்ட்ரேட்டுவுடன் கலந்து, இரண்டையும் சேர்த்து கணகிடப்பட்ட அளவான H_2SO_4 உடன் வினைபுரியச் செய்தால் டார்ட்டாரிக் அமிலம் (d-) பிரிகிறது. இதைப் படிகமாக்கி, விலங்குக் கரியால் (animal charcoal) நிறத்தைப் போக்கி, தூய்மையாக்க வேண்டும்.

$$CaC_4H_4O_6 + H_2SO_4 \longrightarrow \begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{array} + CaSO_4$$

17-1 (b) *இடம் சுழற்றும் டார்ட்டரிக் அமிலம்* (Laevo Tartaric acid)

இதை *l*-டார்ட்டாரிக் அமிலம் எனவும் கூறலாம். *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலம் ஒளியை சுழற்றும் திக்குக்கு எத்திசையில் அதே அளவுக்கு *l*-டார்ட்டாரிக் அமிலம் ஒளியை சுழற்றுகிறது. படிக நிலையில் முகப்புகள் அமைப்பும் எதிர்திசையிலேயே இருக்கிறது. சூடான் நாட்டு மரங்களில் சிலவற்றின் இலைகளிலும் பழத்திலும் இவ்வமிலம் காணப்படுகிறது. பெரும்பாலும் சுழிமாய் அமிலத்திலிருந்தே (recemic acid) இது தகுந்தமுறையில் பிரிக்கப்படுகிறது. சுழமாய் அமிலத்தில் *d*-அமிலமும் *l*-அமிலமும் சம அளவில் கலந்திருக்கும்.

17-1 (c) *ரசிமிக் டார்ட்டாரிக் அமிலம் அல்லது பாரா டார்ட் டாரிக் அமிலம்*, $C_4H_6O_6$, H_2O.

டார்ட்டர் கிரீமை எடுத்த பிறகு எஞ்சியுள்ள மூலக் கரைசலிலிருந்து (mother liquor) பாராடார்ட்டாரிக் அமிலம் (paratartaric acid) பிரிக்கப்படுகிறது. இதை முதன் முதலில் 1822ஆம் ஆண்டில் பிரித்தவர் கெஸ்ட்னர் (Kestner) என்பவராவர். ரசமிக் அமிலத்தின் வேதிப் பண்பு *d*-அல்லது *l*-அமில பண்பினை ஒத்தது. பௌதிக பண்புகளில் வேறு பாடு உண்டு. ரசமிக் அமிலம் குறை கரை திறனையுடையது. ஒரு மூலக்கூறு நீருடன் $C_4H_6O_6$, H_2O என்ற படிகமாக படிகிறது. *d*-அல்லது *l*-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை நீருடன் கலந்து 175°Cல் மூடிய குழாயில் வைத்து சூடுபடுத்தினால் ரசிமிக் அமிலமாக மாறுகிறது. இம் மாற்றத்தை (*d*-அல்லது *l*-அமிலத்தை அடர்ந்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தும் பெறலாம். அடர்ந்த *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலக் கரைசலையும் அடர்ந்த *l*-டார்ட்டாரிக் அமிலக்கரைசலையும் கலந்தால் வெப்பம் வெளிபட்டு, ரசிமிக் டார்ட்டாரிக் அமிலம் விளைகிறது. ரசிமிக் அமிலமென்பது *d*-அமிலமும் *l*-அமிலமும் சேர்ந்த பலமற்ற பிணைப்பையுடைய சேர்மம் (loose compound) எனக்கருதப்படுகிறது.

தொகுப்பு முறையால் தயாரிக்கப்பட்ட டார்ட்டாரிக் அமிலம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது. பெரும்பாலும் ரசிமிக் அமிலமாகவாவது அல்லது ரசிமிக் அமிலமும், மெசோடார்ட்டாரிக் அமிலமும் (meso-tartaric acid) கலந்த கலவையாகவாவது இருக்கும்.

ரசிமிக் அமிலத்தை பலமுறைகளை கையாண்டு *d*-அமிலமாகவும், *l*-அமிலமாகவும் பிரிக்கலாம்.

17-1 (d) *மெசோ டார்ட்டாரிக் அமிலம்* (Meso-taratric acid) $C_4H_6O_6$, H_2O

இவ்வமிலம் இயற்கையாக கிடைப்பதில்லை. இவ்வமிலமும் வேதிப்பண்பில் மற்ற மூன்று அமிலங்களை போன்றது. பௌதிகப் பண்பில் முற்றிலும் வேறுபட்டது. இதை *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலமாகவும் *l*-டார்ட்டாரிக் அமிலமாகவும் பிரிக்கமுடியாது, மெசோடார்ட்டாரிக் அமிலம், ரசிமிக் டார்ட்டாரிக் அமிலத்துடன் கலந்து, தொகுப்பு முறையில் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை தயாரிக்கும் பொழுது கிடைக்கிறது. இதுவே இதைப் பெறும் கையாளும் முறையாகும். *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை நீருடன்

கலந்து 175°Cல் சூடுபடுத்தும் பொழுது சிறிது மெசோ டார்ட்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சேர்த்து சாதாரண டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை சூடு படுத்தும் பொழுதும் ரசிமிக் டார்ட்டாரிக் அமிலத்துடன் சிறிதளவு மெசோடார்ட்டாரிக் அமிலமும் விளைகிறது. மெசோ டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலமாகவும், *l*-டார்ட்டாரிக் அமிலமாகவும் பிரிக்க முடியாது.

17-1 (e). *பொதுத் தொகுப்பு முறை* (synthesis)

(i) α : α′ டை புரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தை நீருடன் கலந்த சில்வர் ஆக்சைடுவால் நீரால் பகுத்தால் ரசிமிக் டார்ட்டாரிக் அமிலமும், மெசோ டார்ட்டாரிக் அமிலமும் கிடைக்கும்.

$$\begin{array}{l} CH\,Br\cdot COOH \\ | \\ CHBrCOOH \end{array} + 2Ag\,OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOH \end{array} + 2AgBr$$

α : α′—டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம் → டார்ட்டாரிக் அமிலம்

(ii) கிளையாக்சாலை (glayoxal) ஹைட்ரோ சயானிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து, விளைந்த பொருளை நீரால் பகுத்தால் ரசிமிக் அமிலமும் (*dl*-அமிலம்) மெசோ டார்ட்டாரிக் அமிலமும் கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array} \xrightarrow{HCN} \begin{array}{l} CH\,(OH)\,CN \\ | \\ CH\,(OH)\,CN \end{array}$$

கிளையாக்சால் → கிளையாக்சால் சயன் ஹைட்ரிஜன்

$$\xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOH \end{array}$$

டார்ட்டாரிக் அமிலம்

(iii) கிளையாக்சாலிக் அமிலத்தை சின்க்தூள்—அசெட்டிக் அமில கலவையால் ஒடுக்கினால் ரசிமிக் டார்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$2\ \begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow{2H} \begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{matrix}$$

கிளையாக்சாலிக் அமிலம் → டார்ட்டாரிக் அமிலம்

(iv) ஃபியூமாரிக் அமிலத்தை நீர்த்த பொட்டாசியம் பர் மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் *dl* டார்ட்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. மெலியிக் அமிலத்தை அவ்வாறே ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மெசோடார்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

(v) கார்பன், ஹைட்ரஜன் தனிமங்களிலிருந்து கீழ்க்கண்ட வாறு தொகுக்கலாம்.

$$2C + H_2 \longrightarrow C_2H_2 \xrightarrow{2H} \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{Br_2} \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$$

அசெட்லீன் → எத்திலீன் → எத்திலீன் புரோமைடு

$$\xrightarrow{KCN} \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}$$

எத்திலீன் சயனைடு

$$\xrightarrow[\text{பகுப்பு}]{\text{நீரால்}} \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} \xrightarrow{Br_2} \begin{matrix} CH\,BrCOOH \\ | \\ CH\,BrCOOH \end{matrix}$$

சக்சினிக் அமிலம் → டை புரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

$$\xrightarrow{AgOH} \begin{matrix} CH(OH)\ COOH \\ | \\ CH(OH)\ COOH \end{matrix}$$

டார்ட்டாரிக் அமிலம்

17-1 (f) பொதுப்பண்புகள்

ரசிமிக் அமிலம் குறைந்த அளவே நீரில் கரைகிறது. மற்ற மூன்று ஐசோமர்களும் சுலபமாக நீரில் கரைகின்றன, டார்ட்டாரிக் அமிலம் அமோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலை ஒடுக்கி சில்வர் ஆடியை தருகிறது, நார்மல் கார உப்புக்

கள் நீரில் கரைகின்றன. பொட்டாசியம், அமோனியம். அமில உப்புக்கள் நீரில் கரைவதில்லை. எஸ்ட்டர்களையும் டார்ட்டாரிக் அமிலம் கொடுக்கிறது. ஆல்கஹாலில் டார்ட்டாரிக் அமிலம் சாதாரணமாக கரையும். ஈதரில் கரைவதில்லை. நீர்க்கரைசல் புளிப்பான ருசியையுடையது.

(i) அதிகநேரம் 150°C அளவில் சூடுபடுத்தினால் டார்ட்டாரிக் நீரிலியைத் தருகிறது.

$$\begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH(OH)-CO \\ | \\ CH(OH)-CO \end{array} \Big\rangle O + H_2O$$

டார்ட்டாரிக் அமிலம் — டார்ட்டாரிக் நீரிலி

(ii) 170°Cக்கு மேல் காய்ச்சினால் கரிய நிறத்தையடைந்து பயூருவிக் அமிலத்தைக் (pyruvic acid) கொடுக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH \end{array} \xrightarrow[-H_2O]{-CO_2} CH_3\,CO \cdot COOH$$

பயூருவிக் அமிலம்

(iii) ஹைட்ரயோடிக் அமிலத்தால் ஒடுக்கப்பட்டு முதலில் மாலிக் அமிலத்தையும் (malic acid) பிறகு சக்சினிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH \end{array} \xrightarrow{HI} \begin{array}{l} CH_2\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH \end{array}$$

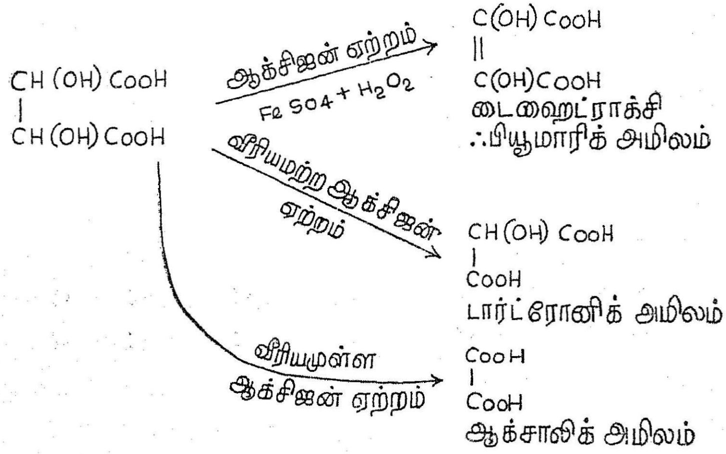
மாலிக் அமிலம்

$$\xrightarrow{HI} \begin{array}{l} CH_2\,COOH \\ | \\ CH_2\,COOH \end{array}$$

சக்சினிக் அமிலம்

(iv) ஃபென்ட்டன் கரணியால் (Fenton's reagent) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டை ஹைட்ராக்சி ஃபியூமாரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. வீரியம் குறைந்த ஆக்சிஜனேற்றம் கரணியுடன் வினைபுரிந்து டார்ட்ரோனிக் அமிலத்தை (Tartronic acid)

கொடுக்கிறது. வீரியமுள்ள ஆக்சிஜனேற்றத்தால் ஆக்சாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



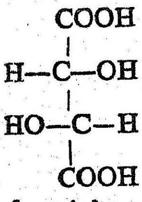
17-1 (g). *டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் அமைப்பு* (Constitution)

தனிமப் பகுப்பிலிருந்தும், (elementany analysis) மூலக்கூறு எடையிலிருந்தும் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் வாய்பாடு $C_4H_6O_6$ என்றிருக்க வேண்டும். அது இரு காரத்துவத்தையுடையது. இருவித உப்புக்களையும் எஸ்ட்டர்களையும் கொடுக்கிறது. இரு கார்பாக்சி தொகுதிகளுண்டு என்பதை இது வலியுறுத்துகிறது. டை அல்க்கைல் எஸ்ட்டர், டை அசெட்டைல் வழிப்பொருளை கொடுப்பதால் இரண்டு—OH தொகுதிகளிருக்கின்றன. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை ஒடுக்கினால் சக்சினிக் அமிலம் கிடைப்பதால் அது ஒரு நெடுக்கை சங்கிலித் தொடர் சேர்மமாகவிருத்தல் வேண்டும். C_2H_2 $(OH)_2$ $(COOH)_2$ என்று வாய்பாடை இது வரையில் கிடைத்த முடிவுகளிலிருந்து, எழுதலாம். சூடுபடுத்தினால் சுலபமாக கார்பன் டை ஆக்சைடுவை கொடுக்காததால் கார்பாக்சி தொகுதிகளும் வெவ்வேறு கார்பனுடன் பிணைக்கப் பட்டிருக்க வேண்டும், சேர்மம் நிலைத்தன்மையுடையதாக விருப்பதால் இரு —OH தொகுதிகளும் வெவ்வேறு கார்பனுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கவில்லை. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தில் வினையிலிருந்து அது ஒரு அடைப்பட்ட சேர்மமென்பது தெளிவு (17-1 (e))ல் கொடுக்குப்பட்டுள்ள தொகுப்பு முறையிலிருந்தும் டாரட்டாரிக் அமில்த்தின் வாய்பாடு. HOOC · CH (OH) · CH (OH) COOH என்றிருக்கவேண்டுமென்பது உறுதியாகிறது.

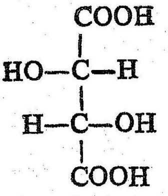
17-1 (h). ஐசோமெரிசம் (Isomerism)

டார்ட்டாரிக் அமிலத்தில் இரண்டு சீர்மையற்ற (asymmetric) கார்பன் அணுக்கள் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவைச் சுற்றிலும் —H, —OH, —COOH, —CH (OH) COOH என்ற நான்கு தொகுதிகள் இருக்கின்றன. இந்த அமைப்பிலிருந்து வான்ட்—ஹாஃப்—லெபெல்—கொள்கையின் (Vaint-Hoff Label Theory) படி நான்கு வடிவ அமைப்புகளிலிருக்கலாம். ஒவ்வொரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவினுல் ஏற்படும் வலது பக்க சுழற்சியை $+\alpha$ என்றும் இடது பக்க சுழற்சியை $-\alpha$ என்றும் எடுத்துக் கொண்டால் கீழ்க்கண்ட நான்கு விதத்தில் அவைகளை அமைக்கலாம்.

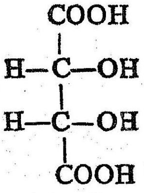
$+\alpha$	$-\alpha$	$+\alpha$	$-\alpha$ $-\alpha$
$+\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$	$+\alpha$ $-\alpha$
d-வடிவம் வலப்பக்க சுழற்சி	l-வடிவம் இடப்பக்க சுழற்சி	மெசோவடிவம் சுழற்சியில்லை	*d*-வடிவமும் *l*-வடிவமும் சேர்ந்த கலவை. *dl*-கலவை. சுழற்சியில்லை



d-டார்ட்டாரிக் அமிலம்



l-டார்ட்டாரிக் அமிலம்



மெசோ-டார்ட்டாரிக் அமிலம்

ஒளி சுழற்றும் தன்மையையுடைய *d*-வடிவமும், *l*-வடிவமும் ஒன்றுக்கொன்று ஆடியின் பிம்பமாகும். *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தில் இரண்டு வலம் சுழற்றும் கார்பன் அணு அமைப்புகள் உண்டு. *l*-டார்ட்டாரிக அமிலத்தில் இரண்டு இடம் சுழற்றும் கார்பன் அணு அமைப்புகள் உண்டு. மெசோ வடிவத்தில் ஒரு வலம் சுழற்றும் கார்பன் அணு அமைப்பும், ஒரு இடல் சுழற்றும் கார்பன் அணு அமைப்பும் இருக்கின்றன; இவையிரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று ஆடிப்பிரதிபிம்பமாகும். இதனுல் அமைப்பினுள்ளேயே ஒளி சுழற்றும் தன்மை, ஈடுகட்டப்பட்டு விடுகிறது. இதனுல் மீசோ வடிவத்தின் சுழற்சி பூஜ்யமாகும். மெசோ வடிவத்திலுள்ள இரு கார்பன் அணுக்

களும், சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களாக விருப்பினும், ஒளிச் சுழற்சியற்றிருப்பதை கவனித்தல் வேண்டும். ரெசிமிக் வடிவத்தில் *d*-வடிவமும், *l*—வடிவமும், ஒரே அளவில் கலந்திருப்பதால், சுழலும் தன்மை ஒன்றுக்கொன்று ரத்தாகி, ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையற்று இருக்கிறது. இது வெளிப் புறமாக ஏற்பட்ட ஈடு கட்டுதலாகும். ரசிமிக் வடிவத்தை *dl*-வடிவம் என்று கூறுவதுண்டு.

d—, *l*—, *dl*—, மெசோ—வடிவங்கள்யாவும் ஒத்த வேதியியல் பண்புகளையுடையவை. ஆனல் வெவ்வேறு பௌதிக பண்புகளை கொண்டவை. இவைகள் கீழே அட்டவணைப் படுத்தப்பட்டுள்ளன.

டார்ட்டாரிக் அமிலம்	*d*—	*l*—	மெசோ—	ரசிமிக்—
உருகுநிலை	170°	170°	140°	206°
அடர்த்தி	1·760	1·760	1·697	1·666
ஒளிச் சுழற்சி	+12	—12	0	0
100 கி. நீரில் 20°Cல் கரைதிறன்	139	139	125	20·6
படிக உருவம்	பட்டகம் (prism)	பட்டகம்	தகடு	ராம்பிக்

17-1. (i) *பண்பறி சோதனையும் பயனும்*

(i) டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைக் காய்ச்சினுல் கரியாகி, எரிந்த சர்க்கரையைப்போல் வாசனையைக் கொடுக்கிறது.

(ii) அமோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலை ஒடுக்கி வெள்ளி ஆடியைத் தருகிறது,

(iii) நடுநிலை டார்ட்டரேட்டு கரைசல் கால்சியம் குளோரைடு கரைசலுடன் வினை புரிந்து வெள்ளை கால்சியம் டார்ட்டரேட்டு வீழ்படிவைத் தருகிறது. இது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலாலும், அசெட்டிக் அமிலத்திலும் கரையும் தன்மையையுடையது.

(iv) ஃபென்ட்டன் கரணி (சொட்டு பெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டு கரைசலையுடைய ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடு) அடர்ந்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசல், டார்ட்டரேட்டு கரைசல்,

முதலிய மூன்றையும் சேர்ந்து குலுக்கினால் ஊதா நிறம் கிடைக்கிறது.

பயன்கள்

ரொட்டிச்சோடா (Baking powder) என்பது டார்ட்டர் கிரீமும் சோடியம் பை கார்பனேட்டும் கலந்த கலவையாகும். இது அதி வெப்ப நிலையில் நீருடன் வினைபுரிந்து CO_2வைத் தரு கிறது. இதுவே ரொட்டியை காற்றுக் கூடுள்ளதாக மாற்றுகிறது. சாயம் நனைக்க நிறம் ஊன்றியாக டார்ட்டர் எமட்டிக் (Tartar emetic) பயன்படுகிறது. இதன் வேதிப் பெயர் பொட்டாசியம் ஆண்ட்டிமோனைல் டார்ட்டரேட்டு (Potassium antimonyl tartarate). $C_4H_4O_6K(SbO), \frac{1}{2}H_2O$ என்பது தான் அதன் வாய்ப்பாடு. ஃபெலிங் கரைசலில் (Fehling's solution) சோடியம் பொட்டாசியம் டார்ட்டரேட்டு அல்லது ரோசல்லி உப்பு பயன் படுத்தப் படுகிறது. ரோசல்லி உப்புவின் (Rochelle salt) வாய்பாடு $KNaC_4H_4O_6, 4H_2O$ வாகும்.

17-2. *சிட்ரிக் அமிலம்* (Citric acid) $HOOC \cdot CH_2 \cdot (COH)COOH \cdot CH_2COOH$

எல்லா சிட்ரஸ் படிகங்களிலும் (ஆரஞ்சு, எலுமிச்சை, தக்காளி) இவ்வமிலம் இருக்கிறது. இப்பழங்களில் டார்ட்டாரிக் அமிலத்துடனும், மாலிக் அமிலத்துடனும் காணப்படுகிறது. நமது இரத்த சீரத்தில் (serum) லீட்டருக்கு 25 மி.கி. விகிதத்தில் இருக்கிறது. பிராணிகளின் தசையில் கொழுப்பு, புரதம், கார்போ ஹைட்ரேட்டு முதலியவைகளின் சிதைவில் சிட்ரிக் அமிலம் காணப்படுகிறது. அன்னாசிப்பழத்திலிருந்தும், எலுமிச்சை (lemon) பழத்திலிருந்தும் தயாரிக்கப்படுகிறது.

17-2 (a). *தயாரிப்பு*

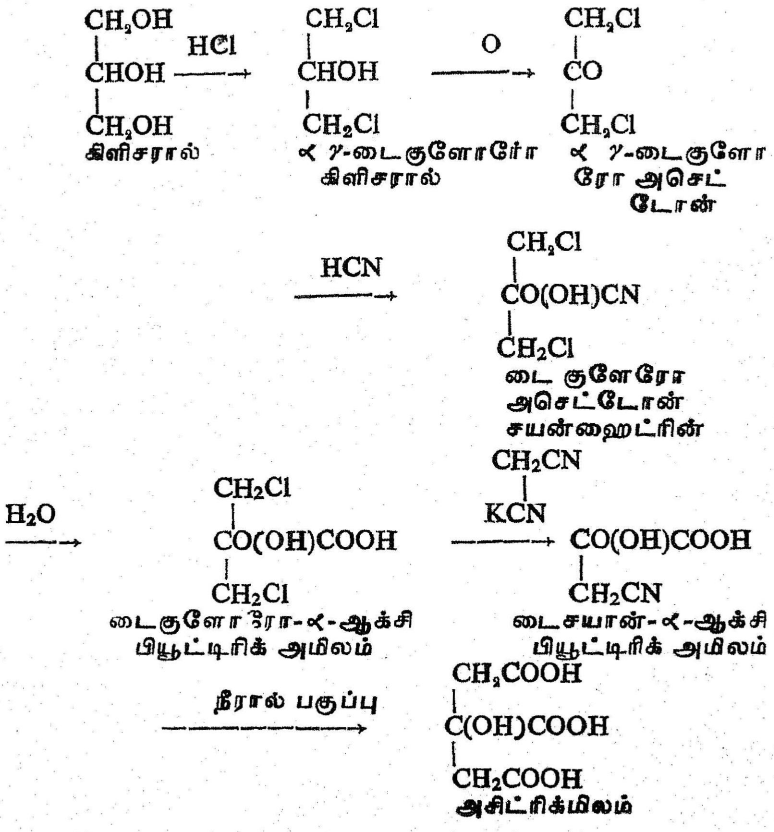
(i) பழுக்காத லெமனின் சாற்றைப் பிழிந்து கொதிக்க வைத்தால் புரதம் திரிந்து படிகிறது. நீர்மத்தை இறுத்து அடர்வித்து, வேண்டிய அளவு சுண்ணாம்பினால் நடு நிலையாக்கி கொதிக்க வைத்தால் கால்சியம் சிட்ரேட்டு வீழ்படிவாக படியும் கால்சியம் சிட்ரேட்டு கொதி நீரில் கரையாது. பிரித்தெடுத்து கால்சியம் சிட்ரேட்டை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் சிதைத் தால் $CaSO_4$ வீழ்படிவாக படியும். இதை வடிகட்டி நீக்கிவிட்டு வடி நீரை அடர்வித்தால் ஒளிபுகும் படிகங்களாக சிட்ரிக் அமிலம் $C_6H_8O_7, H_2O$ விளைகிறது.

(ii) சர்க்கரைத் தொழிற்சாலையில் கிடைக்கும் கழிவுப் பாகுவை (molasses) தூய்மையாக்கி pH 3·5ல் சிட்ரோமைசிடஸ் (Citromycetes) மோல்டுவின் (mould) உதவியால் 40°Cல் அலுமினியம் பாத்திரத்தில் நொதிக்க வைத்தால் சர்க்கரையில் 50% சிட்ரிக் அமிலமாக மாறுவதைக் காணலாம். வினைமுடிவுற 7லிருந்து 10 நாள் வரை செல்லும். இங்கிலாந்து, அமெரிக்கா ஜப்பான் போன்ற நாடுகளில் ஆஸ்பர்ஜில்லஸ் நைஜர் (Aspergillus niger) என்ற மோல்டுவை பயன்படுத்தி கழிவுப்பாகுவிலிருந்து சிட்ரிக் அமிலத்தை பெருமளவில் தயாரிக்கிறார்கள்.

$$\underset{\text{கருப்பஞ்சர்க்கரை}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O + O_2 \longrightarrow \underset{\text{சிட்ரிக் அமிலம்}}{2\,C_6H_8O_7} + 4H_2$$

(iii) *தொகுப்புமுறை* (Synthetic method)

கிளிசராலில் இருந்து கீழ்க்கண்ட முறையில் தொகுக்கலாம்.



(iv) 1897 ஆம் ஆண்டில் லாரன்ஸ் (Lawrence) என்பவர் ரிஃபர்மட்ஸ்கி (Reformatsky) வினையால் சிட்ரிக் அமிலத்தை எத்தில் புரோமோ அசெட்டேட்டிலிருந்தும், ஆக்சாலோ அசெட்டிக் எஸ்டரிலிருந்தும் தொகுத்தார்.

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CO \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2\,COOC_2H_5 \end{array} + Zn$$

எத்தில் அசெட்டேட்டு ஆக்சாலே

$$\longrightarrow C_2H_5OOC \cdot CH_2-\begin{array}{c} O\,ZnBr \\ | \\ C \\ | \\ CH_2COO_2H_5 \end{array}-COOC_2H_5$$

$$\big\downarrow \text{ அமிலம்}$$

$$HOOC \cdot CH_2-\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ CH_2\,COOH \end{array}-COOH$$

சிட்ரிக் அமிலம்

17-2 (b). *சிட்ரிக் அமிலத்தின் அமைப்பு*

(i) நீரற்ற சிட்ரிக் அமிலத்தின் வாய்பாடு $C_6\ H_8\ O_7$ (ii) மூன்று வித உப்புக்களையும் எஸ்ட்டர்களையும் கொடுக்கிறது. ஆகையால் மூன்று கார்பாக்சி தொகுதிகளையுடையது (iii) டிரை அல்க்கைல் எஸ்ட்டர் மோனோ அசெட்டைல் வழிப் பொருளை கொடுக்கிறது. ஆகையால் சிட்ரிக் அமிலம் $C_3\ H_4$ (OH) $(COOH)_3$ என்ற அமைப்பாகவிருக்க வேண்டும்.

(vi) அமிலம் அடைபட்ட (saturated) சேர்மமாகும் (v) சூடு படுத்தியவுடன் CO_2 வை வெளிவிடவில்லையாதலால் இரண்டு கார்பாக்சி தொகுதிகளும் ஒரே கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்டிருக் கப்பட்டிருக்கவில்லை (vi) 175°Cக்கு சிட்ரிக் அமிலத்தை சூடு படுத்தினால் ஒரு மூலக்கூறு நீரை இழந்து அகொனிட்டிக் அமிலத்தைக் (aconitic acid) கொடுக்கிறது. இது β-ஹைட்ராக்சி அமில வினையாகும். அகொனிட்டிக் அமிலத்தை சோடியம் ரசக்கலவையால் ஒடுக்கினால் டிரை கார்பால்லிலிக் அமிலம் (tricarballylic acid) கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CHCOOH \\ \| \\ C\cdot COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \xrightarrow{2H} \begin{array}{l} CH_2\,COOH \\ | \\ CH\,COOH \\ | \\ CH_2\,COOH \end{array}$$

அகொனிட்டிக் அமிலம்   டிரை கார்பாலிலிக் அமிலம்

(vii) α-ஹைட்ராக்சி அமிலத்தைப் போன்று, புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து அசெட்டோன் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலும் சிட்ரிக் அமிலத்தை அசொட்டோன் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது.

$$HOOC\cdot CH_2{-}CO{-}CH_2\,COOH$$

அசொட்டோன் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

மேலே கூறப்பட்ட (vi) (vii) வினைகளிலிருந்து இது β-ஹைட்ராக்சி பண்பையும் α-ஹைட்ராக்சி தொகுதியின் பண்பையும் ஒருங்கேயுடையது என்பது தெளிவாகிறது. தொகுப்பு தயாரிப்பு முறைகளிலிருந்தும் சிட்ரிக் அமிலத்தின் வாய்பாடு கீழேயுள்ளது என்பது தெளிவு.

$$\begin{array}{l} CH_2\,COOH \\ | \\ C\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH_2\,COOH \end{array}$$

சிட்ரிக் அமிலம்

பண்பறிச் சோதனை

(i) சிட்ரிக் அமிலத்தையாவது சிட்ரேட்டையாவது அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால், கலவை மஞ்சள் நிறமாகி, கார்பன் மானோக்சைடு வெளிவருகிறது.

(ii) கால்சியம் குளோரைடு கரைசலை, சிட்ரேட்டின் அடர் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அறை வெப்ப நிலையில் வீழ்படிவு தோன்றவில்லை. கொதிக்கவைத்தவுடன் கால்சியம் சிட்ரேட்டின் வெள்ளை வீழ்படிவு தோன்றுகிறது.

(iii) சோடியம் நைட்ரோ புருஸ்ஸைடு (sodium nitroprusside) கரைசலை நடுநிலை சிட்ரேட்டு கரைசலுடன் சேர்த்து குலுக்

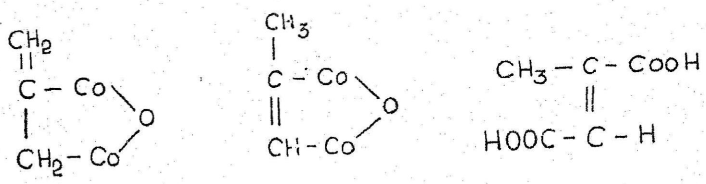
கினுல் சிகப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. அசெட்டிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தால் ஊதா (violet) நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

(iv) அமோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலை சிட்ரிக் அமிலம் ஒடுக்குவதில்லை. ஃபென்ட்டன் கரணியுடனும் நிறமாற்றமில்லை.

பண்பும் பயனும்

ராம்பிக் வடிவத்தில் படிகிறது. ஒரு மூலக்கூறு நீருடன் படிகமாகிறது. 130°Cல் நீர் மூலக் கூறுவை இழக்கிறது. நீரற்ற அமிலம் 153°ல் திடீரென உருகுகிறது. நீரிலும், ஆல்கஹாலி லும் கரையும். ஈதரில் கரையாது. அடர்ந்த சிட்ரிக் அமில கரைசலிலிருந்து 37°Cக்கு மேல் நீரற்ற படிகம் கிடைக்கிறது. 37°Cக்கு கீழ்படிகமாக்கினுல் சிட்ரிக் அமில ஹைட்ரேட்டு கிடைக்கிறது. சிட்ரிக் அமிலத்தின் முதல் அயனியாதல் மாறிலி K_1 (18°C) $= 8{\cdot}2 \times 10^{-4}$. நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்தால் ஆக்சாலிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன.

சிட்ரிக் அமிலத்தை காய்ச்சினுல் நீரையும் கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும் இழந்து. இட்டகோனிக் நீரிலி (Itaconic anhydride), சிட்ரகோனிக் நீரிலி (Citraconic anhydride), மெச கோனிக் அமிலம் (Mesaconic acid) முதலியவைகளும் கொடுக்கிறது.



இட்டகோனிக் நீரிலி — சிட்ர கோனிக் நீரிலி அல்லது மெத்தில் மெலியிக் நீரிலி — மெசகோனிக் அமிலம் அல்லது மெத்தில் ஃபியுமார்க் அமிலம்

லெமனேடு செய்ய உதவுகிறது. சாயம் நனைக்க நிறம் ஊன்றியாக பயன்படுகிறது. ஃபெர்ரிக் அமோனியம் சிட் ரேட்டும், மெக்னீசியம் சிட்ரேட்டும் மருந்து செய்ய பயன் படு கிறது. இரத்தத்தை உரையவைக்காமல் தடுக்க சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் சிட்ரேட்டு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

இவை தாகத்தையும் தணிக்கவல்லவை. பொட்டாசியம் ஃபெர்ரிசயனைடுவும், ஃபெர்ரிக் அமோனியம் சிட்ரேட்டுவும் கலந்த கலவையை நீல அச்சுத்தாளில் (blue print-paper) பூச பயன்படுத்துகின்றனர். லேக்கர் (lacquer) செய்ய டிரை பியூட்டைல்(tri butyl citrate) பயன் படுகிறது. ஆல்க்ரிட்ரசின் (alkyd resin) செய்யவும் பயன்படுகிறது. இரும்பு அல்லது காப்பர் உப்புகளுடன் கார ஹைட்ராக்சைடுகளை கலந்தால் இரும்பு ஹைட்ராக்சைடுவும் காப்பர் ஹைட்ராக்சைடுவும் விளையும். இதை பகுப்பு வேதியியலில் வீழ்படிவாகவில்லாமல் கரைசலிலேயே இருக்கும்படி செய்ய டார்ட்டாரிக் அமிலம் சிட்ரிக் அமிலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது,

17-3. *அசெட்டோன் டை கார்பாக்சி அமிலம்* (Acetone-dicarboxylic acid)

சிட்ரிக் அமிலத்தை பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அசெட்டோன் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. பிறகு இது சிதைந்து 35°Cக்கு மேல் ஆக்சாலிக் அமிலமாக விளைகிறது. சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து அசெட்டோன் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \xrightarrow[\text{சூடுபடுத்து}]{H_2SO_4} \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + CO + H_2O$$

சிட்ரிக் அமிலம் — அசெட்டோன் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம்

17-4. *அடைபடாத டை பேசிக் அமிலங்கள்* (Unsaturated dibasic acids)

முக்கிய அமிலங்கள் மெலியிக் அமிலமும் (maleic acid) ஃபியூமாரிக் அமிலமும் ஆகும். அவைகளின் பொதுவாய்பாடு HOOC—CH=CH—COOH மெலியிக் அமிலம் இயற்கையில் கிடைப்பதில்லை. ஆனால் ஃபியூமாரிக் அமிலம் சில மருந்துச் செடிகளிலும், காளான் (fungi) என்ற வகையைச் சேர்ந்த தாவரங்களிலும் கிடைக்கிறது. செயற்கை பிசின் (resin) செய்ய மெலியிக் அமிலம் பயன்படுகிறது.

17-4 (a) மெலியிக் அமிலம் (Maleic acid)

(i) பென்சீனை, ஆவி நிலையில், வனடியம் பென்ட்டாக்சைடு (vanadium pentoxide) முன்னிலையில் 400—500°Cல், காற்றின் உதவியால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் மெலியிக் நீரிலி விளைகிறது. பென்சீனுக்கு பதிலாக பியூட்டைல்—2—ஈன் (butyl-2-ene) என்ற ஹைட்ரோ கார்பனையும் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யலாம். பியூட்டைல் 2-ஈன் பெட்ரோலியத்தின் பிளத்தலால் கிடைக்கிறது. மெலியிக் நீரிலியை நீருடன் வினைபுரியச் செய்தால் மெலியிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$2C_6H_6 + 9O_2 \longrightarrow 2\left(\begin{array}{l} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{array}\right\rangle O + 4CO_2 + 4H_2O$$

பென்சீன்   மெலியிக்நீரிலி

$$\left.\begin{array}{l} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{array}\right\rangle O + H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{array}$$

மெலியிக் அமிலம்

(அசெட்டிலீனிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முறையில் தொகுத்து மெலியிக் அமிலத்தையும் ∴ பியூமாரிக் அமிலத்தையும் பெறலாம்.

$$HC\equiv CH \xrightarrow{I_2} ICH=CHI \xrightarrow{KCN} CNHC=CHCN$$

டை-அயோடைடு   டைசயனைடு

$$\xrightarrow{H_2O} HOOCCH=CHCOOH$$

மெலியிக் அமிலமும் ∴ பியூமாரிக் அமிலம்

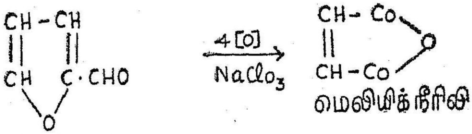
(iii) மானோ புரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினை புரியச் செய்தால் மெலியிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CHBrCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + (\text{ஆல்கஹால்})KOH \longrightarrow \begin{array}{l} H-C-COOH \\ \quad\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

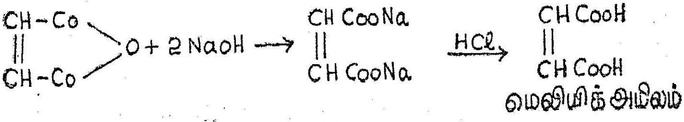
மானோ புரோமோ சக்சினிக் அமிலம்   மெலியிக் அமிலம்

குவினோன்
(Quinone)

(v) ஃபர்ஃபியூராலை (furfural) சோடியம் குளோரேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மெலியிக் நீரிலி கிடைக்கிறது. இதை காரக் கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்து அமிலத்தால் நடு நிலையாக்கினால் மெலியிக் அமிலம் கிடைக்கும்.



ஃபர்ஃபியூரால்



பண்பும் பயனும்

மெலியிக் அமிலம் ஒரு தொகுப்புப் பொருள். படிக திண்மம் உருகுநிலை 130°C. நீரில் கரையும். 135°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் ஒரு பகுதி மாறாமல் காய்ச்சி வடிகிறது. மற்ற பகுதி மெலியிக் நீரிலியாக மாற்றமடைகிறது. அமிலத்தை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் காய்ச்சினால் முழுவதுமாக மெலியிக் நீரிலியாக மாறுகிறது. மெலியிக் அமிலத்தை அதிக நேரம் 150°Cல் காய்ச்சினால் ஃபியூமாரிக் அமிலமாக மாறுகிறது. ஒளி, HCl, I_2, நைட்ரஸ் அமிலம் முதலியவை இம்மாற்றத்தின் வினைவேகமாற்றிகளாகும். மெலியிக் அமிலம் ஒரு சிஸ் ஐசோமர் ஆகும். (அ) சோடியம் குளோரேட்டு அல்லது நீர்த்த பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசல், மெலியிக் அமிலத்தை, ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து மெசோடார்ட்டாரிக் அமிலமாக மாறுகிறது.

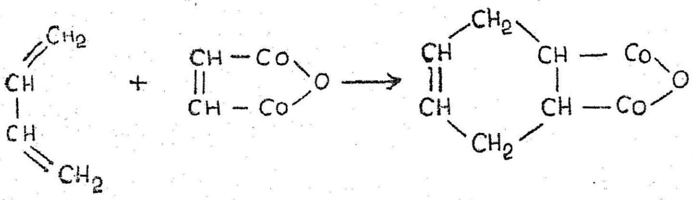
$$\begin{array}{l} H-C-COOH \\ \quad\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \xrightarrow{H_2O+O} \begin{array}{l} \qquad\ \ H \\ \qquad\ \ | \\ HO-C-COOH \\ \qquad\ \ | \\ HO-C-COOH \\ \qquad\ \ | \\ \qquad\ \ H \end{array}$$

மெலியிக் அமிலம்

மெசோடார்ட் டாரிக் அமிலம்

(ஆ) *டியல்ஸ்-ஆல்டர் வினை* (Diels-Alder reaction)

இவ் வினையில் ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு சேர்மம் அடைபடாத சேர்மத்துடன் வினை புரிந்து வினைபொருளைக் கொடுக்கிறது. கார்போனைல் தொகுதியைப் போன்ற எலெக்ட் ரான்கவர் தொகுதியொன்று அடைபடாத சேர்மத்துடன் இருந்து இரட்டைப் பிணைப்பை கிளர்வு கொள்ளச் செய்யும். மெலியிக் நீரிலி இம்மாதிரியான இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டதாகும். இவ்வினையில் வினைச்சல் அதிகம்.



பியூட்டா டையீன்   மெலியிக் நீரிலி   டெட்ராஹைட்ரோ தாலிக் நீரிலி

17-4 (b). *ஃபியூமாரிக் அமிலம்* (Fumaric acid)

தயாரிப்பு

ஃபியூமாரிக் அமிலம் ஒரு டிரான்ஸ் ஐசோமராகும். இயற் கையில் கிடைக்கும் அமிலமாகும்.

(i) மாலிக் அமிலத்தை 145°Cல் மெதுவாக சூடுபடுத் தினால் ஃபியூமாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH(OH)-COOH \end{array} \xrightarrow[\text{படுத்து}]{\text{சூடு}} \begin{array}{l} H-C\ COOH \\ \quad\ \ \| \\ HOOC-C-H \end{array}$$

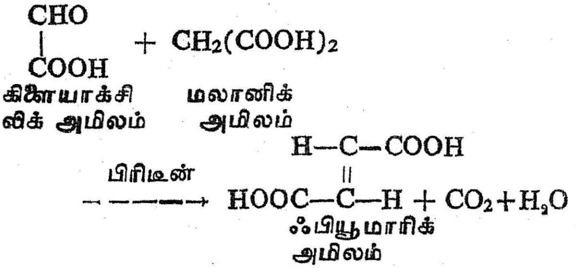
மாலிக் அமிலம்   ஃபியூமாரிக் அமிலம்

(ii) மெலியிக் அமிலத்தை 150°Cல் சிறிது நேரம் காய்ச்சினால் ஃபியூமாரிக் அமிலமாகும்.

(iii) *நோவனுகல் விதி* (Knoevenagal reaction)

இவ்வினை பொதுவாக ∝β-அடைபடாத அமிலங்களை தயாரிக்க பயன்படுகிறது. இது ஆல்டிஹைடுவுக்கும் கிளர்வு கொண்ட மெத்திலீன் தொகுதிக்கும் பிரிடீன் போன்ற கரிம காரத்தின் முன்னிலையில் நடக்கும்வினை.

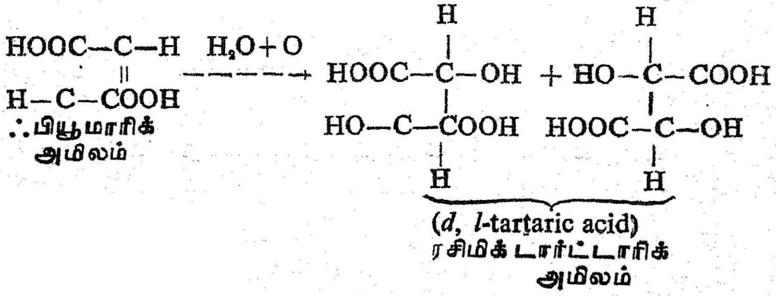
கிளையாக்சிலிக் அமிலத்திற்கும் (glyoxylic acid) மலானிக் அமிலத்திற்கும், பிரிடீன் (pyridine) முன்னிலையில் சுருக்கு வினையை ஏற்படுத்தி ஃபியூமாரிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.



(iv) மெலியிக் அமிலத்தை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் கொதிக்க வைத்தால் ∴பியூமாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

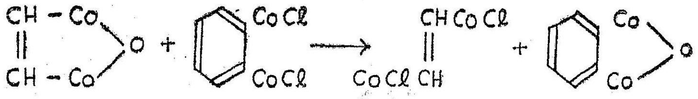
பண்புகள்

அனேக தாவரங்களில் ∴பியூமாரிக் அமிலத்தைக் காணலாம். படிக திண்மம். உருகுநிலை 287°C. நீரில் சொற்பமாகவே கரையும். தன்னுடைய நீரிலியை கொடுக்காது. அதிக நேரம் சூடுபடுதினால் 230°Cல் மெலியிக் நீரிலியைத் தருகிறது. ஒடுக்கினால் சக்சினிக் அமிலம் கிடைக்கும். பொட்டாசியம் குளோரேட்டு; ஆஸ்மியம் டெட்ராக்சைடு கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் *dl*-டார்ட்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



ஆக்சிஜனேற்றம் கரணியாக பர்மாங்கனேட்டின் காரக் கரைசலையும் பயன்படுத்தலாம்.

மெலியிக் நீரிலியை தாலைல் குளோரைடுவுடன் (phthaloyl chloride) சினக் குளோரைடுவின் முன்னிலையில், சூடுபடுத்தினுல் ஃபியூமாராயில் குளோரைடு (fumaroyl chloride) கிடைக்கிறது.



மெலியிக் நீரிலி ஃபியூமராயில் குளோரைடு

ஃபியூமாரிக் அமிலம் மெலியிக் அமிலத்தை விட வீரியம் குறைந்த அமிலமாகும்.

வடிவ ஐசோமெரிசத்தை (15-8)ல் பார்க்கவும்.

விளுக்கள்

1. சிட்ரிக் அமிலத்தை வியாபார முறையில் தயாரிப்பது எப்படி? சிட்ரிக் அமிலத்தை காய்ச்சுவதனுல் கிடைக்கும் விளைபொருள்கள் யாவை?

2. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் ஐசோமர்கள் யாவை? அவைகள் எவ்வாறு கிடைக்கப் பெறுகின்றன. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் பயன்களை விவரி.

3. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பை சரிபார்பது எவ்வாறு?

4. மெலியிக் அமிலத்தை தயாரிக்கும் முறைகள் யாவை? அதிலிருந்து மெசோடார்ட்டாரிக் அமிலத்தை பெறுவது எப்படி?

5. ஃபியூமாரிக் அமிலத்தை தயாரிப்பது எவ்வாறு? அதன் வினைகளைப் பற்றி எழுது-

6. அசெட்டோன் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை பெறுவது எப்படி? அதன் வினைகளைப் பற்றி எழுது.

18. கரிம உலோக வினை பொருள்கள்

(Organometallic Reagents)

சோடியம், லித்தியம், சின்க், மெக்னீசியம், டின், சிலிகன், பிளாட்டினம், தங்கம், வெள்ளி, இரும்பு முதலிய உலோகங்கள் கரிம வழிப் பொருள்களைப் கொடுக்கின்றன. மிக முக்கியமானவை சின்க், மெக்னீசியம், சிலிகன், லெட் அல்க்கைல்களாகும். பெரும்பாலும் இவை குறை கொதிநிலை நிர்மங்களே. நிறமற்றவை, சில நறுமணமுள்ளவை. சில துர் நாற்றமுடையவை. அலோகக் கரிம சேர்மங்களை போலல்லாது உலோகக் கரிம சேர்மங்கள் நிலைத்தன்மையற்றவை.

18-1. *சின்க் அல்க்கைல் சேர்மம்* (Zinc alkyl compound)

சின்க் அல்க்கைலை முதலில் 1849-ஆம் ஆண்டில் இங்கிலாந்து நாட்டில், பிரான்க்லண்ட் (Frankland) என்ற விஞ்ஞானி தயாரித்தார். அல்க்கைல் அயோடைடுவை புதிதாக செய்த சின்க் தூளுடனோ அல்லது சின்க்-காப்பர் இணையுடனோ (Zinc-copper couple) சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் சின்க்–அல்க்கைல் அயோடைடு கிடைக்கிறது. இதை கார்பன் டை ஆக்சைடு வளி மண்டலத்தில் காய்ச்சி வடித்தால், சின்க் அல்க்கைல், கிடைக்கிறது. சிறிது எத்தில் அசெட்டேட்டுவைச் சேர்த்தால் வினை வேகமாக முடுக்கப்படுகிறது. குறையழுத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் வினை பொருளின் விளைச்சல் அதிகம்.

$$C_2H_5I + Zn \longrightarrow C_2H_5{-}Zn{-}I$$

சின்க் எத்தில் அயோடைடு

$$2C_2H_5ZnI \longrightarrow (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2$$

டை எத்தில் சிங்க்

டை எத்தில் சிங்க் சேர்மம் தோலை அரித்து விடும். நிற மற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 118°C. சின்க் மெத்தில் $Zn(CH_8)_2$ நிறமற்ற நீர்மம். இதன் கொதிநிலை 46°C நீரை விட கனமானது. அடர்த்தி 1·39. காற்றில் தானே எரியும் தன்மையது. எரிந்து CO_2, நீர், ZnO முதலியவைகளை விளைவிக்கிறது.

வினைகள்

(i) நீர் அல்லது ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து பாரஃபினைக் கொடுக்கிறது.

$$\underset{\text{சின்க் மெத்தில்}}{Zn(CH_8)_2} + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + \underset{\text{மீத்தேன்}}{2CH_4}$$

$$Zn(CH_3)_2 + 2C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{சின்க் எத்தாக்சைடு}}{Zn(OC_2H_5)_2} + 2CH_2$$

(ii) ஹாலஜன்களுடன் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை கொடுக்கிறது.

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2I_2 \longrightarrow ZnI_2 + 2C_2H_5I$$

(iii) அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன் விணபுரிந்து பாரஃபினைக் கொடுக்கிறது.

$$Zn(CH_3)_3 + 2C_2H_5I \longrightarrow \underset{\text{புரொப்பேன்}}{2CH_3{\cdot}C_2H_5} + 2ZnI_2$$

(vi) நான்கிணை (quaternary) கார்பன் அணு சேர்மத்தை தயாரிக்க பயன்படுகிறது.

$$(CH_8)_3CCl + Zn(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_8)_4C + CH_3ZnCl$$

(v) சின்க் அல்க்கைல், ஆல்டிஹைடுவுடன் வினைபுரிந்து ஈரிணை ஆல்கஹாலை கொடுக்கிறது. கீட்டோனுடன் வினை புரிந்து மூவிணை ஆல்கஹாலை கொடுக்கிறது.

$$RCHO + Zn(CH_3)_2 \longrightarrow \underset{\text{இடைசேர்மம்}}{R-\overset{\overset{\displaystyle OZnCH_3}{/}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-CH_3} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ஈரிணை ஆல்கஹால்}}{RCH(OH)\,CH_3} + Zno + CH_4$$

$$+ZnO + CH_4$$

(vi) சின்க் அல்க்கைல் அமில குளோரைடுவுடன் வினை புரிந்து கீட்டோனை விளைவிக்கிறது.

$$R\cdot COCl + Zn(C_2H_5)_2 \longrightarrow R\cdot CO\cdot C_2H_5 + C_2H_5ZnCl$$

சின்க் அல்க்கைல் சேர்மம், விளைந்த கீட்டோனுடன், மெதுவாக வினை புரிவதால் இம்முறை கீட்டோனை தயாரிக்க பெரிதும் பயன்பட்டது. இப்பொழுது கீட்டோனை தயாரிக்க காட்மியம் டை ஆல்க்கைல் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

18-2. *காட்மியம் அல்க்கைல் சேர்மம்* (Cadmium alkyl compound)

காட்மியம் குளோரைடுவுடன், கிரிக்னூர்டு வினைபொருளை (grignard reagent) வினை புரியச் செய்தால் காட்மியம் டை அல்க்கைல் சேர்மம் கிடைக்கிறது.

$$2RMgX + CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd + 2MgClX$$

கீட்டோன் தொகுப்பு

காட்மியம் அல்க்கைல் சேர்மம், கீட்டோனை தயாரிக்கவும், கீட்டோன் தொகுதியையுடைய பல் வினைத் தொகுதி சேர் மங்களை தொகுக்கவும் பயன்படுகிறது. அமில குளோரைடுவை காட்மியம் டை அல்க்கைலுடன் வினை புரியச் செய்து கீட்டோனை 98% விளைச்சல் வரையில் பெறலாம். விளைந்த கீட்டோன் காட்மியம் டை அல்க்கைலுடன் வினை புரிய தயங்கு வதே இதற்கு காரணம்.

$$\underset{\text{அமில குளோரைடு}}{2RCOCl} + Cd(C_2H_5)_2 \longrightarrow \underset{\text{கீட்டோன்}}{2RCOC_2H_5} + CdCl_2$$

18-3. *லெட்-அல்க்கைல் சேர்மங்கள்* (Lead-alkyl compounds)

லெட்டெட்ரா எத்தில் ஒரு முக்கிய சேர்மமாகும். எத்தில் குளோரைடுவின் சூடான ஆவியை, அழுத்தத்தில். லெட்-சோடியம் உலோகக் கலவையின் வழியே எத்திலீன் புரோமைடுவின் முன்னிலையில் செலுத்தினுல் லெட் டெட்ரா எத்தில் கிடைக்கிறது.

$$4C_2H_5Cl + Na_4Pb \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl$$

லெட்டெட்ரா
எத்தில்

லெட்டெட்ரா எத்தில் சேர்மம் ஒரு நிறமற்ற கனமான நச்சுத் தன்மை வாய்ந்த நீர்மமாகும். கொதிநிலை 202°C. எத்திலீன் டை புரோமைடுவுடன், லெட் டெட்ரா எத்திலை கலந்து பெட்ரோலின் இடிப்பைத் தடுக்கும் (antiknock) கரணியாக பயன்படுத்தப்படுகிறது. எத்திலீன் டை புரோமைடுவை கலப்பதன் நோக்கம் வினையில் விளைந்த லெட்டை, லெட் புரோமைடுவாக மாற்றி ஆவியாக வெளித் தள்ளுவதற்கேயாகும்.

டெட்ரா எத்தில் லெட்டும், டெட்ரா மெத்தில் லெட்டும், பானெத் (Paneth) என்பவரால் 1930 ஆம்ஆண்டில் எத்தில் தனி உறுப்யையும், மெத்தில் தனி உறுப்பையும் முறையே தொகுக்க பயன்படுத்தப்பட்டன. இத்தனி உறுப்புகள் மிகச் சில விநாடிகளே நிலைத்திருக்கும் தன்மையுடையவை.

18-4. *சிலிகனின் கரிம சேர்மங்கள்* (Organosilicon compounds)

18-4. (a) *அல்க்கைல் சைலேன்கள்* (Alkyl silanes)

சிலேனில் (Silane) ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுக்களை அல்க்கைல் தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்பட்டுக் கிடைத்த சேர்மங்களை அல்க்கைல் சைலேன்கள் என்றழைப்பர். எடுத்துக்காட்டுகள் :-
மெத்தில் சிலேன் (CH_3SiH_3), டெட்ரா மெத்தில் சிலேன் $(CH_3)_4Si$. இவைகளை கீழ்க்கண்ட முறையில் தயாரிக்கலாம்.

(i) சிலிகன் டெட்ரா குளோரைடுவை சின்க் அல்க்கைலுடன் உருக்கி மூடிய குழாயில் வைத்து 160°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் அல்க்கைல் சைலேன் கிடைக்கும். தகுந்தவாறு வினை

$$2(C_2H_5)_2Zn + SiCl_4 \longrightarrow 2\,ZnCl_2 + Si(C_2H_5)_4$$

படும் பொருள்களின் அளவுகளை மாற்றி, விருப்பப்பட்ட அல்க்கைல் சிலேனைப் பெறலாம்.

(ii) சிலிகன் டெட்ரா குளோரைடுவை கிர்க்னார்டு வினை பொருளுடன் வினைபுரியச் செய்தும் பெறலாம்.

$$SiCl_4 + RMgI \dashrightarrow RSiCl_3 + MgICl$$

$$\xrightarrow{RMgI} R_2SiCl_2 \xrightarrow{RMgI} R_3SiCl \xrightarrow{RMgI} R_4Si$$

(iii) அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் ஆவியையும், சிலிகன் டெட்ரா குளோரைடுவின் ஆவியையும் கலந்து, 400°Cக்கு சூடுபடுத்தப்பட்ட சின்க் அல்லது அலுமினியத்தின் மேல், செலுத்தினால் அல்க்கைல் சைலேன் கிடைக்கிறது.

பண்புகள்

அல்க்கைல் சைலேன்கள் நிறமற்ற நீர்மங்களாகும். காற்று அமிலம், காரம் முதலியவை அதை பாதிப்பதில்லை.

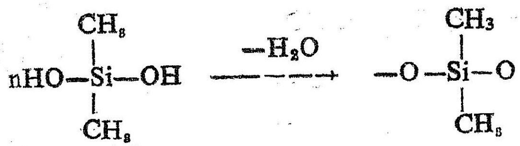
18-4 (b). *சிலிக்கோன்கள்* (Silicones)

சிலிக்கோன் ஒரு பலபடியாகும். இது டைகுளோரோடை மெத்தில் சைலேனிலிருந்து (Di-chloro di-methyl silane) தயாரிக்கப்படுகிறது. சிலிகன் தூளையும் மெத்தில் குளோரைடு வையும் காப்பர் தூளின் முன்னிலையில் 300°Cல் வினைபுரியச் செய்தால், டைகுளோரோடை மெத்தில் சைலேன் கிடைக்கிறது.

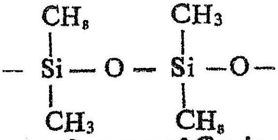
$$\underset{\text{மெத்தில் குளோரைடு}}{2CH_3Cl} + Si \xrightarrow[300^\circ C]{\text{காப்பர்}} \underset{\text{டைகுளோரோ டை மெத்தில் சைலேன்}}{(CH_3)_2SiCl_2}$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow HO-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-OH + 2HCl$$

ஒரு சைலேன் டை ஆல்)
(a silane diol)

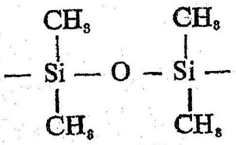


சைலேன் டைஆல்



பல் சைலாக்சேன்
அல்லது
சிலிக்கோன்

சைலாக்சேன் (Siloxane) என்பது ஆக்சைடு. சைலேன் டை ஆலிலிருந்து நீர் நீக்கப் படும்பொழுது விளைகிறது. (மெத்தில் தொகுதிக்கு பதில் ஏதாவது அல்க்கைல் தொகுதியை பதிலீடு செய்து தகுந்தவாறு சைலோக்சேனையும், சிலிக்கோனையும் பெறலாம்].



சைலாக்சேன்

பயன்கள்

உயர் வெப்ப நிலையில் சிலிக்கோன்கள் நிலைத்தன்மையுள்ளவை. விஷமற்றவை. சுலபமாக வேதிவினையில் ஈடுபடாதவை. குறைந்த உறை நிலையை உடையவை. சிலிக்கோனை தகுந்த படி மற்றப் பொருள்களுடன் கலந்து மசவாகவும் பிசினாகவும் ரப்பரிலும் பயன்படுத்தலாம். நீரை வெறுக்கும் ரெசினாகவும், மின் கடத்தா பொருளாகவும், மரச்சாமானின் பாலிஷ், தரைபாலிஷ் 'கான்க்ரீட் பாலிஷ்முதலியவைகளில் பயன்படுகிறது. அடர் அமிலமும் காரமும் சிலிக்கோனை பகுக்கக் கூடியவை.

18-5 *கரிம கார உலோக சேர்மங்கள்* (organo—alkali compounds)

(ii) கார உலோகமாகிய சோடியம், பொட்டாசியம், லித்தியம் முதலியவைகளில் ஒன்றை, டை அல்க்கைல் மெர்குரி

(R_2Hg) அல்லது டை அலக்கைல் சின்க் உடன் வினைபுரியச் செய்தால் கரிம-கார உலோக சேர்மம் கிடைக்கிறது.

$$(CH_3)_2 Zn + 2K \longrightarrow 2\ CH_3^{\ominus}K^{\oplus} + Zn$$

(ii) லித்தியம் சேர்மங்களை மாத்திரம் அல்க்கைல் குளோரைடுவை லித்தியத்துடன் சூடுபடுத்திப் பெறலாம். நீராவியும் ஆக்சிஜனும் அற்ற சூழ்நிலையில் பெட்ரோலியம் ஈதர் கரைப்பானில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$RCl + 2\ Li \longrightarrow RLi + LiCl$$

பண்புகள்

அல்க்கைல் சோடியம் சேர்மமும், அல்க்கைல் பொட்டாசியம் சேர்மமும்உப்புக் களின் (அதாவது மின் வலுப்பிணைப்பின்) பண்பினைத்தருகின்றன. ஆனால் லித்தியம் சேர்மங்கள் சம வலுப்பிணைப்பை (covalent bond) யுடையவை. நிறமற்ற நீர்மங்களாகவும், கரிம கரைப்பான்களில் கரையும் தன்மையுடையவைகளாகவும் இருக்கின்றன. சுலபமாக உருகுபவை. சோடியம், பொட்டாசியம் கரிம சேர்மங்களைவிட லித்திய-கரிம சேர்மம் வினைவலிவு குறைந்ததாகும். கார உலோகங்களின் வினை கிரிக்னார்டு வினை பொருளின் வினையை ஒத்தது. லித்திய கரிம சேர்மத்தின் வினை கிரிக்னார்டு வினை பொருளின் வினையைவிட கிளர்வு கொண்டதாகும். கிரிக்னார்டு வினைபொருளுக்கும், லித்தியம்—கரிம சேர்மத்திற்குமுள்ள முக்கிய வேறுபாடு லித்தியம் கரிம சேர்மம் இரட்டைப் பிணைப்புடன் சேரும் தன்மையையுடையது. n-பியூட்டைல் லித்தியம் எத்திலீனுடன் அதிக

$$C_4HgLi \xrightarrow{C_2H_4} C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Li \xrightarrow{H \cdot CHO} C_4H_9CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

n-பியூட்டைல்
லித்தியம்

அழுத்தத்தில் கூடுகிறது. இக்கூட்டு சேர்மம் ஃபார்மால்டிஹைடுவுடன் வினைபுரிந்து ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது. இது ஆல்கஹால் படிவரிசையை நீட்ட உதவும். லித்தியம் சேர்மம், கிரிக்னார்டு வினை பொருளை விட விலை உயர்ந்தது.

18-6. *கிரிக்னார்டு வினைபொருள்கள்* (Grignard reagents)

அல்க்கைல் மெக்னீசியம் ஹாலைடுவை முதலில் தொகுப்புக்கு பயன் படுத்துவதற்காக தயாரித்தவர் 1900ஆம் ஆண்டில்

கிரிக்னார்டு (grignard) என்ற ஃபிரெஞ்சு விஞ்ஞானியாவார். அவைகளின் பொது வாய்பாடு [R-Mg-Xஆகும். R-என்பது ஹைட்ரோ கார்பன் தொகுதியைக் [மெத்தில்-; எத்தில் -; அல்லைல் ($CH_2 = CH \cdot CH_2$—); ஃபினைல் போன்றவை] குறிக்கிறது. X என்பது ஹாலஜன் அணுவை குறிக்கிறது.

கிர்க்னார்டு வினை பொருளைக் கொடுப்பதில், அல்க்கைல் அயோடைடு வினைவலிவு (activity) அதிகமாகவும், அல்க்கைல் புரோமைடு சற்று குறைந்தும், மிகக் குறைவாக அல்க்கைல் குளோரைடுவும் இருக்கக் காண்கிறோம். அல்க்கைல் அயோடைடு> அல்க்கைல் புரோமைடு> அல்க்கைல் குளோரைடு. அல்க்கைல் தொகுதியிலுள்ள கார்பன் அணுக்கள் அதிகமாக அதிகமாக வினைவலிவு குறைகிறது. $CH_3X > C_2H_5X > C_3H_7X >$ .... கிர்க்னார்டு வினைபொருளைக் கொடுக்க, ஒரு கிராம் அணு மெக்னீசியம், ஒரு கிராம் மூலக்கூறு அல்க்கைல் ஹாலைடுவுடனும் நீரற்ற, ஆல்கஹாலற்ற ஈதருடனும் வினைபுரிகிறது. கிரிக்னார்டு வினைபொருளின் ஈதர் கரைசலையே தொகுப்புக்கு பயன் படுத்துகிறார்கள். கிரிக்னார்டு வினை பொருளை தனியாகப் பிரித்தெடுப்பதில்லை. ஈதருக்கு பதிலாக நீரற்ற மூவிணை அமீன்கள் அல்லது டெட்ராஹைட்ரோ ஃபியூரான் (tetrahydrofuran) அல்லது எத்திலீன் கிளைக்காலின் டை மெத்தில் ஈதர் ஆகியவற்றை பயன்படுத்தலாம்.

கிர்க்னார்டு வினை பொருளின் வினைவுக்கான வழிமுறையை கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம். முதல்படியில் வுர்ட்ஸ் வினை (Wurtz reaction) ஏற்பட்டு மெக்னீசியம் ஹாலைடு தோன்றுகிறது. பிறகு கீழே கொடுக்கப்பட்ட படிகளின் படி நடைபெறுவதாக கருதப்படுகிறது.

$$2RX + Mg \longrightarrow R-R + MgX_2$$

$$Mg + MgX_2 \rightleftharpoons 2 \cdot MgX \quad \text{தனி உறுப்பு}$$

$$\cdot MgX + RX \longrightarrow MgX_2 + R\cdot \quad \text{தனி உறுப்பு}$$

$$R\cdot + \cdot MgX \longrightarrow RMgX$$

வழிமுறை அறுதியாக நிர்ணயிக்கப்படவில்லை.

கிரிக்னார்டு வினை பொருளின் அமைப்பு (Structure)

உப்பல் ஓடெ (Ubbelohde) என்ற விஞ்ஞானியும் அவரைச் சார்ந்தவர்களும் 1955-ஆம் ஆண்டில் கிரிக்னார்டு வினைப்

பொருளின் அமைப்பு R Mg X வாய்பாடின் இருபடியாகும் என்பதை ஆய்வின் மூலம் நிலை நாட்டினார். மேலும் அது ஈதருடன் சேர்க்கப்பட்டிருக்கிறது என்பதும் நிலை நாட்டப்பட்டது. இச்

$$R_2Mg \cdot MgX_2 \overset{A}{\rightleftharpoons} R_2Mg + MgX_2 \overset{B}{\rightleftharpoons} 2\,RMgX$$

சம நிலைகள் சரியாவென்பதை 1957 ஆம் ஆண்டில் டெஸ்ஸி (Dessey) என்பவர் ஆய்ந்து உறுதிப்படுத்தினார். ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை டை எத்தில் மெக்னீசியம் சேர்மத்தையும் ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை மெக்னீசியம் புரோமைடு சேர்மத்தையும். ஈதரில் கரைத்து, வினைபுரியச் செய்து பார்த்ததில், அவ் வினையும், கிரிக்னார்டு வினை பொருளின் வினையும், ஒன்றாகவே இருப்பதிலிருந்து A-சமநிலை சரியெனத் தெரிகிறது.

^{28}Mg ஐசோடோப்பை புரோமைடுவாக மாற்றி $^{28}MgBr_2$ முதலில் கிடைக்கப் பெற்று, இதை சம மூலக் கூறு எடையுள்ள R_2Mg என்ற சாதாரண மென்சீயம் அணுவிலிருந்து தயாரிக்கப் பட்ட சேர்மத்துடன் கலந்து வைக்கப்பட்டது. B-சமநிலை ஏற்பட்டிருந்தால் RMgX ஆகமாறி ^{28}Mg-ம் Mg-ம் கலந்திருக்கும். பிறகு சம நிலையின் வாயிலாக பின்னோக்கி வினையால் ^{28}Mg-ம் Mg-ம் இடப் பக்கத்திலுள்ள இரு சேர்மங்களிலும் (R_2Mg, MgX_2) பாதிப் பாதியாக பிரிந்திருக்க வேண்டும். டை ஆக்சான் என்ற கரைப்பானால் $MgBr_2$ தனியாக வீழ்படிவாக்கி, பகுத்துப் பார்த்ததில், 95% மெக்னீசியம் ^{28}Mg ஆக இருப்பதாக தெரிந்தது. இதிலிருந்து B சமநிலைக்கு அதிக முக்கியத்துவம் கொடுப்பதற்கில்லை. $R_2Mg \cdot MgX_2$ வே சரியென தென்படுகிறது. இருப்பினும் சாதாரணமாக பயன்படுத்தப்படும் வாய்பாடு R Mg X ஆகும்.

கனிம உப்புக்கள் ஹைட்ரேட்டுக்களை கொடுப்பது போல், கிரிக்னார்டு வினைப் பொருள் ஈதரேட்டுவை (etherate) கொடுக்கிறது. ஈதர் கரைசலில் இருக்கும் பொழுது முழுவதுமாக ஈதர் மூலக்கூறுவால் சூழப்பட்டிருக்கிறது (solvated). கிரிக்னார்டு வினை பொருளை ஈதருடன் சேர்த்து ஆவியாக்கிப் பார்த்ததில் கடைசியில் ஒரு மூலக்கூறு ஈதருடன் சேர்மம் படிவாகத் தெருகிறது. இதன் அமைப்பு.

$$\begin{array}{c} R\,Mg\,X \\ \uparrow \\ C_2H_5 : \ddot{O} : C_2H_5 \end{array}$$

கிரிக்ஞார்டு வினை பொருளை தயாரித்தல்

சோடியத்துடன் காய்ச்சி வடித்து, நீரற்ற, தூய்மையான, ஈதரில், நீரற்ற தூய்மையான மெத்தில் அயோடைடு போன்ற அல்க்கைல் அயோடைடுவை, கரைசலாக்கிக் கொள்ள வேண்டும். காய்ச்சி வடிக்கும் குடுவையில் நீரற்ற தூய்மையான மெக்னீசியம் ரிப்பனை வெட்டித் தூளாக எடுத்துக்கொண்டு, ஆவிமீள் கொதிப்பு குளிர்கலத்தைக்கொண்ட தக்கையால் மூட வேண்டும். குளிர்கலத்தின் வழியே பனிக்கட்டி நீரை பாய்ச்ச வேண்டும். மெக்னீசியத்துடன், சொட்டு புனல் வழியாக, மெத்தில் அயோடைடுக் கரைசலை சொட்டு சொட்டாக சேர்த்தால், மெக்னீசியம் கரைகிறது, வெப்பம் வெளியிடப்பட்டு மெக்னீசியம் மெத்தில் அயோடைடு விளைகிறது. இது கரைசலிலேயே தங்கியிருக்கிறது. சாதனங்களும், வினை நடக்கும் பொழுதும், நீரோ, நீரின் ஆவியோ கலக்காமல் பார்த்துக் கொள்ள வேண்டும். மிகச் சிறிய அளவில் அயோடினை சேர்த்தால் வினை கிளர்வுள்ளதாகவிருக்கும். சிறிது நீரிருப்பினும் வினைக்கு தடங்கலேற்படும். ஈதர் கரைசலே வினைபொருளாக (reagent) தொகுப்புக்கு பயன் படுத்தப்படுகிறது.

கிரிக்ஞார்டு வினைபொருளின் தொகுப்புக்கான பயன்கள்

ஹைட்ரோ கார்பன்

(i) நீர், ஆல்கஹால் போன்ற ஹைட்ராக்சி சேர்மங்களுடன் வினைபுரிந்தாலும்; எத்தில் புரோமைடு போன்ற அல்க்கைல் ஹாலைடுவுடன் வினைபுரிந்தாலும்; ஓரிணை அமீன் அல்லது ஈரிணை அமீனுடன் வினைபுரிந்தாலும் ஹைட்ரோகார்பனே விளைகிறது. இம்முறையே அடைபடாத ஹைட்ரோ கார்பன் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

$$CH_3MgI + H_2O \longrightarrow CH_4 + MgI(OH)$$
மீத்தேன்

$$CH_3MgI + C_2H_5OH \longrightarrow CH_4 + MgI(OC_2H_5)$$
எத்தில் ஆல்கஹால்

$$CH_3MgI + C_2H_5Br \longrightarrow CH_3 - C_2H_5 + MgI\,Br.$$
எத்தில் புரோமைடு — புரொப்பேன்

$$CH_3MgI + CH_3NH_2 \longrightarrow CH_4 + CH_3NH - Mg - I$$
மெத்தில் அமீன்

(ii) ஓரிணை ஆல்கஹால்

ஃபார்மால்டிஹைடு வாயுவுடன், கிரிக்னார்டு விணை பொருளானது, விணைபுரிந்துக் கிடைத்த கூட்டு சேர்மத்தை நீரால் பகுத்தால் ஓரிணை ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$CH_3-Mg-I + H-C(=O)-H \rightarrow H-C(OMgI)(H)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3\cdot CH_2OH + MgI(OH)$$

கூட்டுசேர்மம் (Addition Compound) — எத்தில் ஆல்கஹால்

(iii) ஈரிணை ஆல்கஹால்

ஃபார்மால்டிஹைடுவைத் தவிர மற்ற ஆல்டிஹைடுவுடன் கிரிக்னார்டு விணை பொருள் விணைபுரிந்துக் கிடைத்த கூட்டு சேர்மத்தை நீரால் பகுத்தால் ஈரிணை ஆல்கஹால் விளைகிறது.

$$CH_3-Mg-I + CH_3CHO \rightarrow CH_3-C(OMgI)(H)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHOH$$

ஈரிணை புரொப்பைல் ஆல்கஹால்

(lv) மூவிணை ஆல்கஹால்

கீட்டோன்கள், அமில குளோரைடுகள், அமில அமைடுகள் எஸ்ட்டர்கள் முதலியவை, கிரிக்னார்டு விணைபொருளுடன், விணைபுரிந்து மூவிணை ஆல்கஹால்களை (tertiary alcohols) கொடுக்கின்றன.

$$(CH_3)_2CO + CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_3CO\,MgI \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3C\cdot OH + MgI(OH)$$

அசெட்டோன் — மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால்

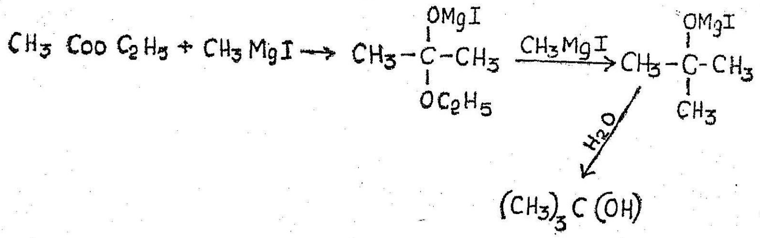
$$CH_3COCl + 2CH_3MgI \rightarrow CH_3-C(CH_3)_2-OMgI + MgICl$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-OMgI \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3C-OH + MgIOH$$

அசெட்டைல் குளோரைடு — மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால்

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + 2\,CH_3MgI \longrightarrow (CH_3)_3C(OMgI) \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3C(OH) + MgIOH$$

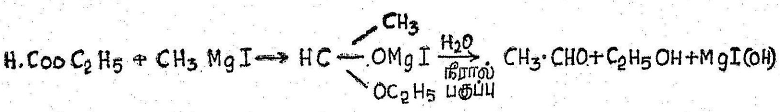
அசெட்டமைடு — மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால்



மூவிணை பியூட்டைல் ஆல்கஹால்

(v) ஆல்டிஹைடுகள்

ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை எத்தில் ஃபார்மேட்டு எஸ்ட்ருடன்' மெதுவாக, ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை கிரிக்னார்டுவினை பொருளைச் சேர்த்து, வினை புரியச் செய்தால் ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது. கிரிக்னார்டு வினை பொருள் வேண்டிய அளவை விட அதிகமாகவிருந்தால் ஈரிணை ஆல்கஹால் விளைந்து விடுமாதலால், கிரிக்னார்டு வினை பொருளை வினை முழுவதும் குறைந்த அளவிலேயே வைத்துக் கொள்வதற்காகத்தான் கிரிக்னார்டு வினை பொருள் வெளியிலிருந்து மெதுவாக எஸ்ட்டருடன் சேர்க்கப்படுகிறது. எத்தில் ஆர்த்தோ ஃபார்மேட்டுவை பயன்படுத்தினால் ஆல்டிஹைடுவின் விளைச்சல் அதிகமாகும்.



ஹைட்ரஜன் சயனைடுவை கிரிக்னார்டு வினை பொருளுடன் வினை புரியச் செய்து கிடைத்த கூட்டுப் பொருளை அமிலத்தின் உதவியால் நீரால் பகுத்து ஆல்டிஹைடுவைப் பெறலாம்.

$$HCN + RMgX \longrightarrow R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=NMgX \xrightarrow[\text{நீரால் பகுப்பு}]{H_2O} RCHO + NH_3 + MgX(OH)$$

(vi) கீட்டோன்கள்

மெத்தில் சயனைடுவைத்தவிர மற்ற அல்க்கைல் சயனைடுகளுடன் கிரிக்னார்டு வினை பொருளை வினைபுரியச் செய்தால் கீட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5C \equiv N + CH_3MgI \longrightarrow (C_2H_5)(CH_3)C{=}NMgI$$

$$(C_2H_5)(CH_3)C = NMgI + 2H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3COC_2H_5 + NH_3 + MgI(OH)$$

மெத்தில்
எத்தில் கீட்டோன்

நீரால் பகுக்க நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் பயன் படுத்தப் படுகிறது. அமில குளோரைடு, அமில நீரிலி முதலியவைகள் கிரிக்னார்டு வினை பொருளுடன் வினைபுரிந்து, கீட்டோனைத் தருகின்றன. ஆனால் கீட்டோனுடன் கிரிக்னார்டு வினைபொருள் உடனே வினைபுரிந்து மூவிணை ஆல்கஹாலை கொடுத்து விடுமாதலால் இதைத் தடுக்க வேண்டிய அளவுக்கு மேல் அதிகமாக கிரிக்னார்டு வினை பொருளை பயன் படுத்தக் கூடாது. (ஒரு மூலக் கூறெடை கிரிக்னார்டு வினை பொருளுக்கு ஒரு மூலக் கூறு எடை அமிலகுளோரைடு). வினைபுரியும் வெப்ப நிலையையும் —65°C அல்லது —70°Cக்கு குறைக்க வேண்டும். கிரிக்னார்டு வினை பொருளை வேண்டியதை விட குறைவாகவே வைத்துக் கொள்வது நல்லது.

$$RCOCl + R'MgX \xrightarrow[\text{குறை அளவு } FeCl]{-65°C} RCOR' + MgXCl$$

கீட்டோன்

$$(RCO)_2O + R'MgX \xrightarrow{-70°} RCOR' + RCOOMgX$$

கீட்டோன்

(vii) அமிலங்கள்

கிரிக்னார்டு வினை பொருள். திட கார்பன்டை ஆக்சைடுவுடன் வினைபுரிந்து, கொடுக்கும் கூட்டுப் பொருளை நீர்த்த அமிலத்தால் பகுத்தால் மானோ கார்பாக்சில் அமிலம் கிடைக்கிறது. திட கார்பன் டை ஆக்சைடுவை பயன்படுத்துவதின் நோக்கம் குறை வெப்பநிலை (-70 C) யை பெறுவதற்கேயாகும். அறை வெப்ப நிலையில் கார்பன் டை ஆக்சைடுவை கிரிக்னார்டு வினை பொருளை O°Cல் வைத்துக்கொண்டு அதன் ஊடே கார்பன் வினைபொருளுடன், வினைபுரியச் செய்தால் கீட்டோனும், மூவிணை ஆல்கஹாலும் கிடைக்கும். ஆனால் கிரிக்னார்டு டை ஆக்சைடுவைச் செலுத்தினால் மானோ கார்பாக்சில்

அமிலம் நல்ல விளைச்சலில் கிடைக்கிறது. இம்முறையில் $R_3C\cdot COOH$ அமிலங்கள் சுலபமாக தயாரிக்கலாம். மற்ற முறைகளால் இவ்வமிலத்தை தயாரிப்பது கடினம்.

$$CO_2 + CH_3MgI \longrightarrow OC\begin{matrix} OMgI \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[\text{நீராற்பகுப்பு}]{\text{நீர்த்த } HCl} CH_3COOH$$

(viii) *எஸ்ட்டர்கள்*

ஒரு கிராம் மூலக்கூறு கிரிக்னார்டு வினைபொருள், ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எத்தில் குளோரோ ஃபார்மேட்டுடன் வினைபுரிந்தால், எஸ்ட்டர் விளைகிறது. எத்தில் ஃபார்மேட்டை அதிக அளவில் எடுத்துக் கொண்டால் தொடர் வினையைத் தடுக்கலாம்.

$$\underset{\text{எத்தில் குளோரோ ஃபார்மேட்டு}}{Cl\,CHOC_2H_5} + RMgX \longrightarrow R\,COOC_2H_5 + MgCl\,X.$$

அல்க்கைல் சயனைடு

(ix) ஒரு மூலக்கூறு சயனஜன், ஒரு மூலக்கூறு கிரிக்னார்டு வினைபொருளுடன், வினைபுரிந்து அல்க்கைல் சயனைடுவைத் தருகிறது. சயனஜனுக்காக சயனஜன் குளோரைடு பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதை அதிக அளவில் எடுத்துக்கொண்டு கிரிக்னார்டு வினை பொருளை குறைந்த அளவில் எடுத்துக் கொண்டு, வினைபுரிந்தால்தான் சயனைடுவின் விளைச்சல் அதிகமாகவிருக்கும்.

$$RMgCl + ClCN \longrightarrow R\cdot CN + MgCl_2$$

இம்முறை மூவிணை அல்க்கைல் சயனைடுவைத் தயாரிக்க சிறந்த முறையெனக் கருதப்படுகிறது.

(x) *ஓரிணை அமீன்*

சயனைடுவும், கிரிக்னார்டு வினைபொருளும் சேர்ந்து விளைவித்த கூட்டுச் சேர்மத்தை லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவால் ஒடுக்கி பிறகு நீரால் பகுத்தால் ஓரிணை அமீன் கிடைக்கிறது.

$$R{\cdot}CN + R^1Mg\times \longrightarrow RR^1C{=}NMg\times \xrightarrow[\text{(ii)}H_2O]{\text{(i) LiAlH}_4} RR^1CH{\cdot}NH_2$$

(xi) *மற்ற சேர்மங்கள்*

(அ) அல்க்கைல் மெக்னீசியம் குளோரைடு அல்லது புரோமைடுவுடன் அயோடின் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் அயோடைடுவைத்தருகிறது. இம்முறையை அல்க்கைல் குளோரைடு அல்லது புரோமைடுவிலிருந்து அல்க்கைல் அயோடைடுவை தயாரிக்க பயன்படுத்தலாம்.

$$RMgBr + I_2 \longrightarrow RI + MgBrI$$

(ஆ) சல்ஃபர், கிரிக்னார்டு வினைபொருளுடன் வினைபுரிந்து தயோ ஆல்கஹாலைத் (thioalcohol) தருகிறது. இடைசேர்மத்தை நீர்த்த அமிலத்தால் நீராற் பகுக்கவேண்டும்.

$$RMg\times + S \longrightarrow RSMg\times \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{தயோ ஆல்கஹால்}}{RSH} + Mg\times(OH)$$

(இ) சல்ஃபர் டை ஆக்சைடுவுடன், கிரிக்னார்டு வினை பொருள், வினைபுரிந்து சல்ஃபினிக் அமிலத்தைத் (Sulphinic acid) தருகிறது.

$$RMg\times + SO_2 \rightarrow R{-}S\begin{matrix}{=}O\\ \diagdown OMg\times\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} RSO_2H$$

சல்ஃபினிக் அமிலம்

வினாக்கள்

1. கிரிக்னார்டு வினை பொருளை தயாரிப்பது எப்படி? அதன் அமைப்பை விவரி.

2. கிரிக்னார்டு வினை பொருளிலிருந்து கீழ்க்கண்டவற்றை தயாரிப்பது எப்படி? (a) அடைபடாத ஹைட்ரோ கார்பன் (b) மூவிணை ஆல்கஹால் (c) சல்ஃபினிக் அமிலம் (d) கீட்டோன் (e) அல்க்கைல் சயனைடு (f) ஓரிணை அமீன்

3. சிலிக்கோன்கள் என்பவை யாவை ? அவைகளின் பயன் என்ன ? தயாரிப்பது எப்படி ?

4, காட்மியம் அல்க்கைல் சேர்மத்தின் தனிச்சிறப்பு என்ன ?

5. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள கரிம-உலோக சேர்மங்களை தயாரிப்பது எவ்வாறு ?

(a) சின்க் அல்க்கைல் சேர்மம் (b) லித்தியம் அல்க்கைல் சேர்மம். (c) லெட்-அல்க்கைல் சேர்மம்.

19. அலிஃபாட்டிக் நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்

(Aliphatic nitrogen compounds)

அலிஃபாடிக் நைட்ரஜன் சேர்மங்களில் முக்கியமானவை : (1) அல்க்கைல் சயனைடுகள் (2) அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுகள் (3) டை ஆசோ சேர்மங்கள் (4) அமீனோ சேர்மங்கள் (5) அமீனோ அமிலங்கள் (6) புரதங்கள் (Proteins) (7) நூக்ளியிக் அமிலங்கள்.

நைட்ரோ பாரஃபின்களை (13-6)ல் பார்க்கவும்.

19-1. *அல்க்கைல் சயனைடுகள்* (Alkyl cyanides)

இதை நீரால் பகுக்கும் பொழுது, எந்த அமிலத்தை, கொடுக்கிறதோ அதன் நைட்ரைல் என்றும் கூறலாம். உதாரணமாக மெத்தில் சயனைடு, நீரால் பகுத்தால், அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுப்பதால், அதை அசெட்டோ நைட்ரைல் (acetonitrile) என்ற பெயரால் அழைக்கலாம்.

அல்க்கைல் சயனைடு I, II அமைப்புகளின் உடன் இசைவு கலப்பு (resonance hybrid) எனத்தெரிகிறது. II அமைப்பின் பங்கு *57* சதவிகிதம் (சுமார்) இருக்குமெனவும் தெரிகிறது.

$$\underset{\text{I}}{R-C\equiv N:} \longleftrightarrow \underset{\text{II}}{R-\overset{\oplus}{C}=\ddot{N}:^{\ominus}}$$

தயாரிப்பு (Preparation)

(i) அல்க்கைல் ஹாலைடுவை பொட்டாசியம் சயனைடுவின் நீர்-ஆல்கஹால் கரைசலுடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் அல்க்கைல் சயனைடு நல்ல விளைச்சலில் கிடைக்கப் பெறுகிறது. இவ்வினையில் ஓரிணை ஹாலைடுகள் கிளர்வுடனும், ஈரிணை ஹாலைடுகள் சற்று குறைந்த கிளர்வுடனும், மூவிணை ஹாலைடுகள் மெதுவாகவும் வினையைக் கொடுக்கின்றன. மிகச் சிறிய அளவில் ஐசோ சயனைடுவும் உடன் விளைகிறது.

அல்க்கைல் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டை, பொட்டாசியம் சயனைடுவுடன் உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் அல்க்கைல் சயனைடு கிடைக்கிறது. இவ் வினையிலும் சிறிதளவு ஐசோ சயனைடு உடன் விளைகிறது.

$$CH_3I + KCN \longrightarrow CH_3CN + KI$$

மெத்தில்அயோடைடு → மெத்தில் சயனைடு

$$C_2H_5KSO_4 + KCN \longrightarrow C_2H_5CK + K_2SO_4$$

எத்தில் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டு → எத்தில் சயனைடு

(ii) கொழுப்பு அமிலத்தின் அமோனியா உப்பையாவது அமில அமைடுவையாவது, பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடு வுடன் (அல்லது தயோனைல் குளோரைடு) வினைபுரியச் செய் தால் அல்க்கைல் சயனைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} CH_3CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} CH_3CN$$

அமோனியம் அசெட்டேட்டு → அசெட்டமைடு → மெத்தில் சயனைடு

(iii) ஆல்டாக்சைம் சேர்மத்தை அசெட்டைல் குளோரைடு அல்லது அசெட்டிக் நீரிலியின் உதவியால் நீர் நீக்கம் (dehydrate) செய்தால் சயனைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3CH{=}N{-}OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3CN$$

மெத்தில் சயனைடு

(iv) ஹைட்ரஜன் சயனைடு வாயுவை அடைபடாத ஹைட்ரோகார்பன் வழியாக அதிவெப்ப நிலையில், வினை வேக

மாற்றியின் முன்னிலையில் செலுத்தினால் அல்க்கைல் சயனைடு கிடைக்கிறது.

$$(CH_3)_3C=CH_2+HCN \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2CN$$

(v) கிரிக்னார்டு வினை பொருளை சயனஜன் குளோரைடு வுடன் வினைபுரிந்து சயனைடுவைப் பெறலாம். மூவிணை அல்க்கைல் சயனைடுவை (tertiary alkyl cyanide) பெற இது ஒரு சிறந்த வழியெனக் கருதப்படுகிறது.

$$RMgCl + \underset{\text{சயனஜன் குளோரைடு}}{ClCN} \longrightarrow R \cdot CN + MgCl_2$$

பண்புகள் (Properties)

அல்க்கைல் சயனைடுவின் கீழ்ப்படிகள் நிறமற்றவை, ஈதரின் மணத்தைக் கொண்டவை. சுலபமாக ஆவியாகக் கூடியவை. நீரில் சாதாரணமாக கரையும் தன்மையையுடையவை. மூலக்கூறு எடை அதிகமாக, அதிகமாக, கரைதிறனும், ஆவியாதல் தன்மையும் குறைகிறது. மேல்படியிலுள்ள (higher homologue) சேர்மங்கள் படிக நிலையில் இருக்கின்றன. அடர்த்தியும் அதிகம். ஹைட்ரஜன் சயனைடுவை விட குறைந்த நஞ்சு தன்மையுடையவை. கிளர்வு கொண்ட வினைத்தன்மைக்குக் காரணம் முப்பிணைப்பாகும். அல்க்கைல் சயனைடுகளை எஸ்ட்டர்கள் என்று கருதமுடியாது. ஏனெனில் அதை நீரால் பகுத்தால் ஆல்கஹாலையும், அமிலத்தையும் திருப்பிப் பெறமுடியாது. சயனோ தொகுதியானது ஒரு வீரியமுள்ள எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதியாகும்.

வினைகள் (Reactions)

(i) *மெண்டியஸ் வினை* (Mendius' reaction)

அல்க்கைல் சயனைடுவை, பிறவிநிலை ஹைட்ரஜன் (nascent hydrogen) உதவியால் ஒடுக்கினால், ஓரிணை அமீனைக் கொடுக்கிறது. சோடியம்-தனி ஆல்கஹால் கலவை, பிறவி நிலை ஹைட்ரஜனைக் கொடுக்க, பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$\underset{\text{மெத்தில் சயனைடு}}{CH_3CN} + 4H \longrightarrow \underset{\text{எத்தில் அமீன்}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2}$$

(ii) சயனைடுவை, 96% சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்தின் உதவியால், நீரால் பகுத்தால் அமைடு கிடைக்கிறது. சயனைடுவை

நீருடன் கலந்து உருக்கி மூடிய குழாயினுள் வைத்து 180°Cல் சூடுபடுத்தினாலும் அமைடு கிடைக்கிறது.

$$CH_3CN + H_2O \longrightarrow CH_3CONH_2$$

மெத்தில் சயனைடு　　　அசெட்டமைடு

(iii) அல்க்கைல் சயனைடுவையும் ஆல்கஹாலையும் அடர்ந்த H_2SO_4 அல்லது HCl உடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் எஸ்ட்டர் விளைகிறது.

$$RCN + R^1OH + H_2O \longrightarrow RCOOR^1 + NH_3$$

(iv) அல்க்கைல் சயனைடுவை, கொதிக்கும் அமிலத்துடனாவது, காரத்துடனாவது, வினை புரியச் செய்தால் கொழுப்பு அமிலமும் அமோனியாவும் கிடைக்கின்றன.

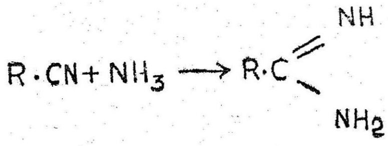
$$CH_3CN + H_2O \longrightarrow CH_3CONH_2$$

மெத்தில் சயனைடு　　　அசெட்டமைடு

$$\xrightarrow[\text{நீரால்பகுப்பு}]{H_2O} CH_3COOH + NH_3$$

அசெட்டிக் அமிலம்

(v) அல்க்கைல் சயனைடு, உலர்ந்த அமோனியாவுடன் வினை புரிந்து, அமிடின்களைத் (amidines) தருகிறது.



அமிடின்

(vi) அல்க்கைல் சயனைடுவையும், அமில நீரிலியையும் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் மூவிணை அமில அமைடு (tertiary acid amide) விளைகிறது.

$$R{\cdot}CN + (R{\cdot}CO)_2O \longrightarrow (RCO)_3N$$

அமில நீரிலி　　　மூவிணை அமில அமைடு

(vii) ஸ்டீஃபன் முறையில் (Stephen's method) ஆல்டிஹைடுவை வருவுதல்

அல்க்கைல் சயனைடுவை ஈதரில் அல்லது எத்தில்ஃபார் மேட்டுவில் கரைத்துக்கொண்டு, ஸ்டானஸ் குளோரைடு-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமில கலவையால் ஒடுக்கி, நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் (Steam distillation) ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

$$R{\cdot}CN \xrightarrow[H_2O]{SnCl_2-HCl} R{\cdot}CHO$$

(viii) அல்க்கைல் சயனைடு, கிரிக்னார்டு வினை பொருளுடன் வினைபுரிந்து, கீட்டோனைத் தருகிறது.

$$RC{\equiv}N + R^1MgX \longrightarrow R-\underset{}{\overset{R^1}{\overset{|}{C}}}=N{\cdot}MgX \xrightarrow{H_2O} RCOR^1$$

19-2. *அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுகள்* (alkyl isocyanides).

ராமன் நிறமாலையும், இரு முனை திருப்புத்திறன் அளவைகளும், ஐசோ சயனைடுவில் கார்பனுக்கும் நைட்ரஜனுக்கும் நடுவில் முப்பிணைப்பு இருக்கிறதென்பதை வலியுறுத்துகின்றன. சாதாரண முறையில் அமைப்பு வாய்பாடு எழுதும் பொழுது நைட்ரஜனின் தனி இரட்டை (loan pair) எலெக்ட்ரான், கார்பனை பிணைக்க, பயன்படுத்தப் படுகிறது என்ற முறையில் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$R-\ddot{N}=C: \longrightarrow R-N\equiv C$$

நவீன முறைப்படி அதன் அமைப்பை I, II அமைப்புகளின் உடன் இசைவு கலப்பு (resonance hybrid) எனக்

$$\underset{\text{I}}{R-\ddot{N}=C:} \longleftrightarrow \underset{\text{II}}{R-N^{\oplus}\equiv C^{\ominus}}$$

கருதப்படுகிறது. சேர்மத்திலிருக்கும் மூன்று அணுக்களும் நெடுக்கையிலிருக்கிறதென்பதற்கு சான்றுகள் உளவாதலால் II அமைப்பின் பங்கு அதிகமெனத் தோன்றுகிறது.

சயனைடு, ஐசோசயனைடு தோன்றலை கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம் : சயனைடு அயனி (: $C \equiv N:^{\ominus}$ கார்பன் வழியாகவும் சமவலுப்பிணைப்பைக் கொடுக்கலாம், நைட்ரஜன் வழியாகவும் சமவலுப்பிணைப்பைக் கொடுக்கலாம். சில்வர் சயனைடு, $AgC \equiv N:$ ஒரு சம வலுப்பிணைப்புச் சேர்மம். இதில் நைட்ரஜனிலிருக்கும் தனி, இரட்டை எலெக்ட்ரான் புது சம வலுப்பிணைப்பைத் தோற்றுவிக்க தயாராகவிருக்கிறது. ஆகையினால்தான் நைட்ரஜன் வழியாக பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஐசோசயனைடுகளை சில்வர் சயனைடுவிலிருந்து தயாரிக்க முடிகிறது.

ஐசோசயனைடுவின் மற்ற பெயர்கள் ஐசோ நைட்ரைலும், (isonitrile) கார்பைல்அமீனும் (Carbylamine) ஆகும்.

அல்க்கைல் ஐசோசயனைடுவின் தயாரிப்பு

(i) அல்க்கைல் அயோடைடுவையும், சில்வர்சயனைடுவையும் நீர்ம எத்தனால் கரைசலில் சூடுபடுத்தினால், ஐசோ சயனைடுவும், சிறிதளவு சயனைடுவும். கிடைக்கின்றன.

$$RI + AgCN \longrightarrow R \cdot NC + AgI$$

(ii) ஓரிணை அமீனையும், குளோரோஃபார்மையும், பொட்டசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் எத்தனால் கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடு கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{ஓரிணை அமீன்}}{R \cdot NH_2} + CHCl_3 + 3\,KOH \longrightarrow \underset{\text{ஐசோ சயனைடு}}{R \cdot NC} + 3KCl + 3H_2O$$

ராபின்சன் (Robinson) 1961 ஆம் ஆண்டில் இவ்வினையை கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கினார்.

$$\overset{\oplus}{RN}\,H_2\overset{\ominus}{C}Cl_2 \xrightarrow{-H^+} RNHC^{\ominus}Cl_2 \xrightarrow[-Cl^-]{-H^+} R \cdot N = C^{\ominus}Cl$$

$$\xrightarrow{-Cl^-} \underset{\text{ஐசோ சயனைடு}}{R \cdot N \equiv C}$$

பண்புகளும் வினைகளும்

ஐசோ சயனைடுகள் நிறமற்ற, சகிக்க முடியாத மணமுள்ள நீர்மங்கள். நீரில் குறைவாகவே கரைகின்றன. அல்க்கைல்

சயனைடுகளை விட அதிக விஷத்தன்மையுடையவை சயனைடுவை விட குறைந்த கொதிநிலையையுடையவை.

மெத்தில் சயனைடுவின் கொதிநிலை 81·5°C

மெத்தில் ஐசோ சயனைடுவின் கொதிநிலை 60°C

எத்தில் சயனைடுவின் கொதிநிலை 98°C

எத்தில் ஐசோசயனைடுவின் கொதிநிலை 78°C

(i) சயனைடுகளை, கொதிக்கும் காரக் கரைசல்கள் சுலபமாக பகுக்கின்றன. ஐசோசயனைடுகள் அம்மாதிரி பகுக்கப்படுவதில்லை. ஆனால் சயனைடுகளை சுலபமாக நீர்த்த கனிம அமிலங்களால் பகுக்க முடியாது. ஐசோ சயனைடுகளை, சுலபமாக, கீழ்க்கண்டவாறு, நீர்த்த கனிம அமிலத்தால் நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்படுத்தலாம்.

$$CH_3NC + 2H_2O \longrightarrow CH_3NH_2 + HCOOH$$

மெத்தில் ஐசோ சயனைடு — மெத்தில் அமீன் — ஃபார்மிக் அமிலம்

(ii) பிறவி நிலை ஹைட்ரஜன், ஐசோ சயனைடுவை, ஈரிணை அமீனாக ஒடுக்குகிறது.

$$CH_3NC + 4H \longrightarrow CH_3NHCH_3$$

மெத்தில் ஐசோ சயனைடு — டை மெத்தில் அமீன்

(iii) மெர்குரிக் ஆக்சைடு போன்ற வீரியமற்ற ஆக்ஸிஜனேற்றம் கரணிகள். ஐசோ சயனைடுவை, ஐசோ சயனேட்டுவாக மாற்றுகின்றன.

$$RNC + HgO \longrightarrow RNCO + Hg$$

அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடு — அல்க்கைல் ஐசோ சயனேட்டு

(iv) அல்க்கைல் ஐசோசயனைடு, புரோமினுடன் குளிர்ந்த நிலையிலும், சல்ஃபருடன் 100°C வெப்ப நிலையிலும், கூட்டு

$$RNC + Br_2 \longrightarrow RNCBr_2$$

$$RNC + S \longrightarrow RNCS$$

(addition) சேருகிறது. மேலுள்ள வினைகள் யாவும் ஐசோ சயனைடுவின் நைட்ரஜன் அணு அல்க்கைல் தொகுதியுடன் நேராக பிணைக்கப்பட்டுள்ளது என்பதை நிரூபிக்கின்றன. ஐசோசயனைடு தொகுதியின், கார்பனிலுள்ள தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை, ஐசோ சயனைடுவை, சயனைடுவை விட அதிக கிளர்வு கொண்டதாக (active) செய்கிறது. அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுவை பல மணி நேரங்கள் 250°Cல் சூடுபடுத்தினால் அல்க்கைல் சயனைடுவாக மாறுவதைக் காணலாம்.

$$RNC \xrightarrow[\text{படுத்து}]{\text{சூடு}} RCN$$

19-3. *அலிஃபாட்டிக் டை ஆசோ சேர்மங்கள்* (Diazo compounds)

அலிஃபாட்டிக் டை ஆசோ சேர்மங்களில் முக்கியமானவை (a)) டை ஆசோ மீத்தேனும் (b) டை ஆசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டருந் ஆகும்.

19-3. (a) *டை ஆசோமீத்தேன்* (Diazomethane), CH_2N_2

தயாரிப்பு

(i) மெத்தில் அமீனை, எத்தில் குளோரோ ஃபார்மேட்டுடன், வினை புரியச் செய்தால் N-மெத்தில் யூரித்தேன் கிடைக்கிறது. இதை ஈதர் கரைசலில் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்து கிடைத்த வினை பொருளை, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் மெத்தனால் கரைசலுடன் சேர்த்து வெப்பப்படுத்தினால், டை ஆசோ மீத்தேன் கிடைக்கிறது. இதை குளிர்வித்த ஈதரில் சேகரிக்கவேண்டும்.

$$\underset{\text{மெத்தில் அமீன்}}{CH_3NH_2} + \underset{\text{எத்தில் குளோரோ ஃபார்மேட்டு}}{ClCOOC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் யூரித்தேன்}}{CH_3\cdot NH\cdot COOC_2H_5}$$

$$\underset{\text{டை ஆசோ மீத்தேன்}}{CH_2N_2} + CO_2 + C_2H_5OH \xleftarrow{KOH} \underset{\text{N-மெத்தில்—N-நைட்ரோசோ யூரித்தேன்}}{CH_3N(NO)COOC_2H_5}$$

(ii) நைட்ரஸ் ஆக்சைடுவை, மெத்தில்–லித்தியம் சேர்மத்தின் ஈதர் கரைசல் வழியாக செலுத்தினால் வீழ்படிவு

கிடைக்கிறது. இதை ஈதரிலேயே வைத்துக்கொண்டு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் சிதைத்தால் டை ஆசோ மீத்தேன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3Li + N_2O \longrightarrow CH_3 \cdot N = NOLi \xrightarrow{KOH} CH_2N_2 + LiOH$$

மெத்தில்-லித்தியம் — டை ஆசோ மீத்தேன்

(iii) p-டாலிவீன்—N—மெத்தில் சல்ஃபைடு (p-toluene—N—methyl sulphonamide) வின் நைட்ரோசோ விளை பொருளை, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் எத்தனுல் கரைசலுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் டை ஆசோ மீத்தேன் விளைகிறது. (விளைச்சல் 85%)

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2N(CH_3) \cdot NO + KOH \longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K + CH_2N_2 + H_2O$$

பண்புகள்

மஞ்சள் நிற விஷ வாயு. நீர்ம டை ஆசோ மீத்தேனின் கொதிநிலை—24°C. வெடிக்கும் தன்மையது. நடுநிலைத்தன்மையையுடையது (neutral). ஈதர் கரைசலிலேயே வைத்துக்கொண்டு வினை புரிவதுதான் அபாயமற்றது.

வினைகள்

டை ஆசோ மீத்தேன் ஒரு மெத்தில் ஏற்றம் (methylation). கரணி

(i) அயோடின், ஹாலஜன் அமிலம், ஹைட்ரோ சயானிக் அமிலம் முதலியவைகளுடன் சேர்ந்து நைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது.

$$CH_2N_2 + I_2 \longrightarrow CH_2I_2 + N_2$$

$$CH_2N_2 + HCl \longrightarrow CH_3Cl + N_2$$

$$CH_2N_2 + HCN \longrightarrow CH_3CN + N_2$$

(ii) சோடியத்தின் ரசக்கலவை, டை ஆசோ மீத்தேனை மெத்தில் ஹைட்ரசீனாக ஒடுக்குகிறது.

$$CH_2N_2 + 4H \longrightarrow CH_3NH \cdot NH_2$$

டை ஆசோ மீத்தேன் — மெத்தில் ஹைட்ரசீன் (methyl hydrazine)

(iii) டை ஆசோ மீத்தேன் அமில ஹைட்ராக்சி தொகுதியுடன் சேர்ந்து எஸ்ட்டர் அல்லது ஈதரைக் கொடுத்து நைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது.

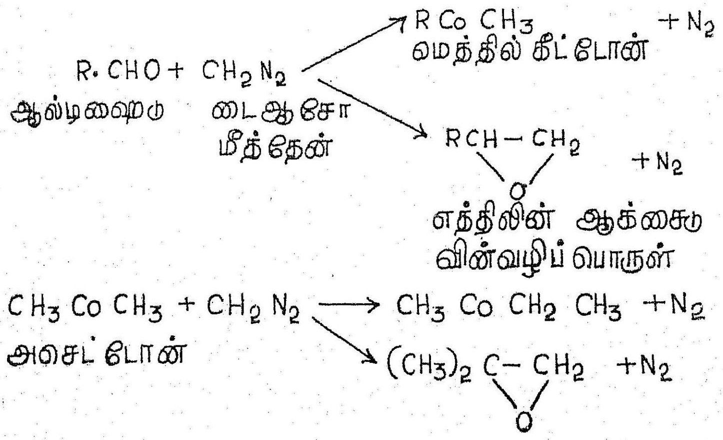
$$RCOOH + CH_2N_2 \longrightarrow RCOOCH_3 + N_2$$

கார்பாக்சி அமிலம் — டை ஆசோ மீத்தேன் — எஸ்ட்டர்

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + N_2$$

ஃபீனால்

(iv) ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனுடன், டை ஆசோ மீத்தேன், வினைபுரிந்து அதிக கார்பனுள்ள கீட்டோனையும் எத்திலீன் ஆக்சைடுவையும் தருகிறது.



(v) *ஆர்ன்ட்-எயிச்ட்டர்ட் தொகுப்பும்* (Arndt -Eistert synthesis) *வுஃல்ப் அமைப்புமாற்றமும்* (Wolff rearrangement)

இம் முறையில் அலிஃபாட்டிக், அரோமேட்டிக், அலி வளைய (alicyclic), பல் வித கண்ணி வளைய ((heterocyclic) அமிலங்களை அதன் மேல்படிக்கு (higher homologue) டை ஆசோமீத்தேன் உதவியால் மாற்றலாம். அமில குளோரைடுவை டை ஆசோ மீத்தேனுடன் வினைபுரியச் செய்தால் டை ஆசோ கீட்டோன் கிடைக்கிறது. டை ஆசோ கீட்டோனை சில்வர் ஆக்சைடு முன்னிலையில் நீருடன் சூடுபடுத்தினால், வுல்ஃப் அமைப்பு மாற்றத்தால், டை ஆசோ கீட்டோன்,

அமிலமாக மாறுகிறது. இங்கு சில்வர் ஆக்சைடு வினைவேக மாற்றியாகும்.

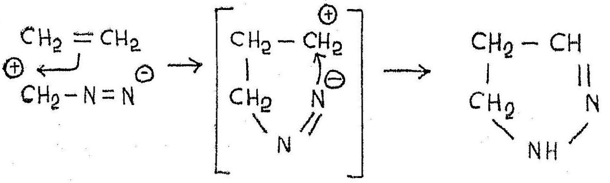
$$CH_3COCl + 2CH_2N_2 \longrightarrow CH_3COCHN_2 + CH_3Cl + N_2$$

அசெட்டைல் குளோரைடு — டை ஆசோ மீத்தேன் — டை ஆசோ கீட்டோன்

$$CH_3COCHN_2 + H_2O \xrightarrow{Ag_2O} CH_3 \cdot CH_2COOH + N_2$$

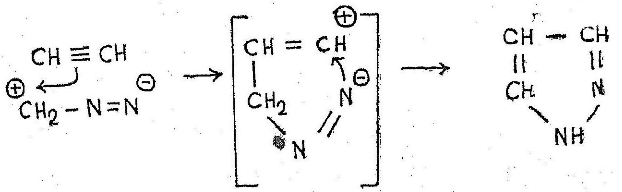
டைஆசோ கீட்டோன் — வுல்ஃப் அமைப்பு மாற்றம் — (50 80% விளைச்சல்)

(vi) டை ஆசோமீத்தேன், எத்திலீனுடன் கூட்டுச் சேர்ந்து பைராசோலீனை (Pyrazoline) விளைவிக்கிறது, எத்திலீன் வழிப் பொருளுடன் கூட்டு சேர்ந்து, பைராசோலீன் வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது.



பைராசோலீன்

(vii)) டை ஆசோ மீத்தேன் அசெட்டிலீனுடன் வினை புரிந்து, பைராசோலை (pyrazole) அசெட்டிலீன் வழிப்பொரு ளுடன் வினைபுரிந்து பைராசோல் வழிப் பொருளையும் கொடுக் கிறது.



பைராசோல்

டை ஆசோமீத்தேனின் அமைப்பு

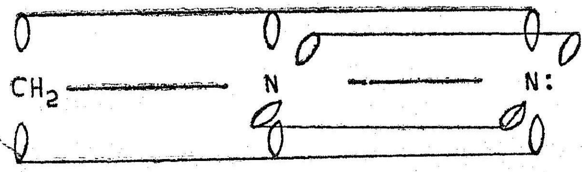
டை ஆசோமீத்தேன், வளைய அமைப்பையுடையது என்று முதன் முதலில் 1889 ஆம் ஆண்டில் கர்ட்டியஸ் (Curtius) வெளி

யிட்டார். $CH_2 \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}$ எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு ஆய்வின் பயனாகவும், புறச் சிவப்பு நிறமாலை ஆய்வின் பயனாகவும், டை ஆசோமீத்தேன் நெடுக்கை அமைப்பை (linear structure)யுடையதென்பது தெளிவாயிற்று. மேலும் டை ஆசோமீத்தேனின் நிலைத்தன்மை உடன் இசைவு கலப்பால் (resonance hybrid) ஆனது என்றும் கீழே கொடுக்கப்பட்ட உடன் இசைவு அமைப்புகளில் Iம் IIம் முக்கியமானவையென்று 1964ஆம் ஆண்டில் லெட்வித் (Ledwith) என்பவர் தெளிவு படுத்தினர். அவ்வமைப்புகளாவன :-

$$CH_2 = \overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{\ddot{N}}: \longleftrightarrow \overset{\ominus}{\ddot{C}}H_2 - \overset{\oplus}{N} \equiv N: \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2 - \dot{N} = \overset{\ominus}{\ddot{N}}:$$

I　　　　II　　　　III

டை ஆசோமீத்தேனின் அமைப்பு. மூலக்கூறு மண்டல (molecular orbital) வாயிலாக உணர்த்தும் பொழுது, கீழ்க் கண்ட அமைப்பினை பெற்றிருக்கிறது எனலாம். இதுவே நிலைத் தன்மைக்கு காரணமாகும்,



19·3 (b) *டை ஆசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர்* (Diazoacetic ester) $CHN_2 \cdot COOC_2H_5$

எத்தில்-அமீனோ அசெட்டேட்டு-ஹைட்ரோ குளோரைடு வின் நீர்க்கரைசலை நன்றாக குளிர் வித்து. அத்துடன், குளிர் வித்த சோடியம் நைட்ரைட்டு கரைசலை வினைபுரியச் செய்தால், எத்தில் டை ஆசோ அசெட்டேட்டு, 85 சதவிகித விளைச் சலில், கிடைக்கிறது.

$$Cl^{\ominus}H_3N^{\oplus} \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + NaNO_2 \longrightarrow$$

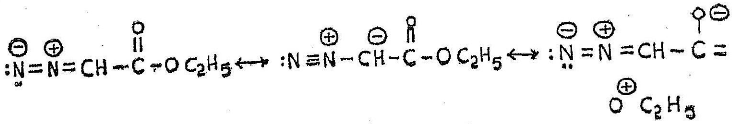
எத்தில் அமீனோ அசெட்டேட்டு ஹைட்ரோகுளோரைடு

$$CHN_2 \cdot COOC_2H_5 + NaCl + 2H_2O$$

எத்தில் டை ஆசோ அசெட்டேட்டு

பண்புகள்

அரோமேட்டிக் டை ஆசோ உப்புகளினும் முற்றிலும் மாறுபட்ட பண்பினையுடையது. சூடுபடுத்தினால் வெடிக்கும் தன்மையது. மஞ்சள் நிற எண்ணெயாகும். அதன் கொதிநிலை 141°C (720 மி.மீ). நீரில் கரையாது, எத்தனாலிலும், ஈதரிலும் கரையும். டை ஆசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர், டை ஆசோ மீத்தேனைவிட அதிக உடன் இசைவு ஆற்றலையுடைய உடன் இசைவு கலப்பாகும். ஆகையால் டை ஆசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் டை ஆசோ மீத்தேனைவிட அதிக நிலைத்தன்மையுடையதாகும்.



வினைகள்

(i) நீர்த்த ஹாலஜன் அமிலத்துடன் டை ஆசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரைச் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் N_2 வெளியேற்றப்பட்டு கிளைக்காலிக் எஸ்ட்டர் விளைகிறது.

$$CHN_2\,COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{\text{நீர்த்த HCl}} CH_2OH\text{—}COOC_2H_5 + N_2$$

டை ஆசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் → எத்தில் கிளைக்காலேட்டு

(ii) அயோடினுடன் சேர்ந்து டை அயோடோ சேர்மத்தையும், அடர்ந்த ஹாலஜன் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் எத்தில் ஹாலஜனோ அசெட்டேட்டுவையும் விளைவிக்கிறது.

$$CHN_2COOC_2H_5 + I_2 \longrightarrow CHI_2COOC_2H_5$$

எத்தில் டை அயோடோ அசெட்டேட்டு

$$CHN_3\,COOC_2H_5 + HCl \longrightarrow CH_2\,Cl\,COOC_2H_5 + N_2$$

எத்தில் குளோரோ அசெட்டேட்டு

(iii) டை ஆசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர், அசெட்டிக் அமிலத்துடன், அசெட்டைல் கிளைக்காலிக் எஸ்ட்டரையும், எத்தில்

ஆல்கஹாலுடன், கிளைக்காலிக் எஸ்ட்டரின் எத்தில் ஈதரையும் கொடுக்கிறது.

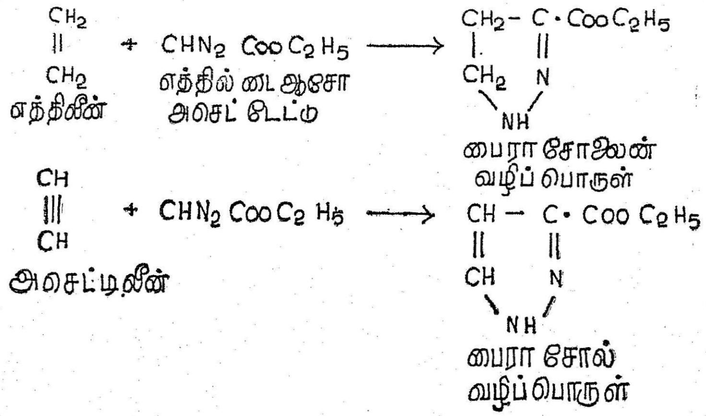
$$CH_3COOH + CHN_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot OCH_2 \cdot COOC_2H_5 + N_2$$

அசெட்டிக் அமிலம் — டை ஆசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் — அசெட்டைல் கிளைக்காலிக் எஸ்ட்டர்.

$$C_2H_5OH + CHN_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2(OC_2H_5)COOC_2H_5 + N_2$$

எத்தில் ஆல்கஹால் — கிளைக்காலிக் எஸ்ட்டரின் எத்தில் ஈதர்

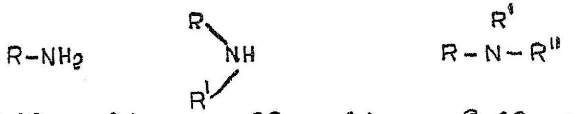
(iv) எத்திலீனுடன் வினைபுரிந்து பைராசோலீன் வழிப் பொருளையும், அசெட்டிலீனுடன் வினைபுரிந்து பைராசோல் வழிப் பொருளையும் கொடுக்கிறது.



19-4 அலிஃபாட்டிக் அமீனோ சேர்மங்கள் (Aliphatic amines)

அமீன்களை அமோனியாவின் வழிப்பொருளென கருதலாம். ஒன்று அல்லது இரண்டு அல்லது மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களை அல்க்கைல் அல்லது அரைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்து கிடைக்கப்பெறும் சேர்மங்களே அமீன்களாகும். ஒரு ஹைட்ரஜன் பதிலீடு செய்யப்பட்டு விளைந்த அமீனை ஓரிணை அமீன் (primary amine) என்றும், இரண்டு ஹைட்ரஜனை பதிலீடு செய்து விளைந்த அமீனை ஈரிணை அமீன் (Secondary amine) என்றும். மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் பதிலீடு செய்யப் பட்டு விளைந்த அமீனை மூவிணை அமீன் (tertiary amine) என்றும் அழைப்பது வழக்கம், பதிலீடு செய்யும் தொகுதிகள் ஒரே

மாதிரியிருந்தாலும் வெவ்வேருகவிருந்தாலும் பேரில் மாற்ற மிராது.



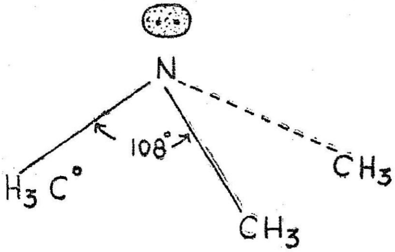
ஓரிணை அமின் ஈரிணை அமின் மூவிணை அமின்

ஐசோ புரொப்பைல் அமீன் போன்ற சேர்மத்தில் ஈரிணை கார்பன் அணுக்கள் இருப்பினும், அமோனியாவின் ஒரு ஹைட்ரஜனை பதிலீடு செய்யப்பட்டிருந்தால் அது ஒரு ஓரிணை அமீனேயாகும்.

$(CH_3)_2\ CH \cdot NH_2$
ஐசோ புரோப்பைல் அமீன்
ஒரு ஓரிணை அமீன்

அமீனின் அமைப்பு

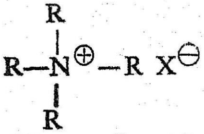
நைட்ரஜன் அணுவின் வெளிக் கூட்டில் *s*-ஆர்பிட்டலில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் *p*-ஆர்பிட்டலில் மூன்று எலெக்ட்ரான்களும் உண்டு. இரண்டு ஆர்பிட்டல்களும் கலந்து நான்கு sp^3 கலப்பு ஆர்பிட்டல்களை (hybridised orbitals) கொடுக்கின்றன. இவைகளில் ஒரு sp^3 கலப்பு ஆர்பிட்டலில் மாத்திரம் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் உள. மற்ற மூன்று sp^3 கலப்பு ஆர்பிட்டல்கள் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு எலெக்ட்ரானே உண்டு. ஒற்றை எலெக்ட்ரான் கலப்பு ஆர்பிட்டல்கள் ஹைட்ரஜனுடனே, கார்பனுடனே பிணைப்பில் ஈடுபடுகிறது. கணித முறையில் இரண்டு sp^3 ஆர்பிட்டல் அச்சுகளின் இடைகோணம் 109·5° ஆகவிருத்தல் வேண்டும். நான்கு ஆர்பிட்டல்களும் டெட்ரா ஹீட்ரன் அமைப்பில் இருப்பதாக கருதப்படுகின்றன. டிரை மெத்தில் அமீனில் C—N—C பிணைப்பு கோணம் 108° என்றும், தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையையுடைய sp^3 ஆர்பிட்டலின் அச்சுக்கும் மற்ற sp^3 ஆர்பிட்டல் அச்சுகள் ஒவ்வொன்றுக்குமுள்ள இடை கோணம் 110° என்று அளக்கப்பட்டுள்ளது. தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையுள்ள ஆர்பிட்டலை விட்டுவிட்டு பார்த்தால், அமீனை தொகுதி பிரமிட் (pyramid) உருவமாக காணப்படும்.



தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை இருப்பதால், அமோனியா போன்று, அமீன்களும் ஒரு லூயிகாரமாக (Lewis base) கருதப் படுகிறது. அமீன்கள், கரிம அமிலங்களுடனும், கனிம அமிலங் களிடனும் உப்புக்களை கொடுக்கின்றன. உதாரணம்

$$\ddot{R}NH_2 + HX \longrightarrow R\overset{\oplus}{N}H_3X^{\ominus}$$

நைட்ரஜனுடன் நான்கு R-தொகுதிகள் பிணைக்கப்பட்டிருக்கு மானால் அது நான்கிணை அமோனியம் உப்பு (Quaternary ammonium salt) என்ற அயனி சேர்மத்தை விளைவிக்கும். இவ் வுப்பில் நைட்ரஜன், நான்கு கார்பன் அணுக்களுடன் சமவலுப் பாலும், எதிர் மின் அயனியுடன் மின்வலுப்பிணைப்பாலும். பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இந்த உப்பு அமீன் அல்ல. ஏனெனில் நைட்ரஜனிடம் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை இல்லை. கீழே காண்க



நான்கிணை அமோனியம் உப்பு

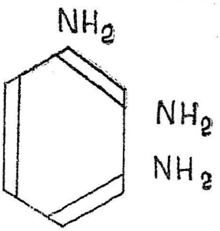
பெயரிடுதல்

பெயரிடுதல் IUPAC முறைக்கும், சாதாரண முறைக்கும் இதில் வேறுபாடில்லை. மூலக்கூறுக்கு ஒரு அமீன் தொகுதி மாத்திரமிருந்தால் ஒற்றை அமீன்களெனவும் (manoamines). ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அமீனோ தொகுதிகளிருந்தால் பல் அமீன் கள் (poly amines) எனவும் பெயரிடப்படுகிறது. பல் அமீன் களில் டை அமீன், டிரை அமீன் என்ற பெயர்களை ஹைட்ரோ கார்பன் பெயருக்கு பின் சேர்ப்பதுண்டு.

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & CH_2 & CH_2 \\ | & & | \\ NH_2 & & NH_2 \end{array}$$

1,3-புரொப்பேன் டை அமீன்

(1,3-Propane diamine)



1,2,3-பென்சீன் டிரை அமீன்
(1,2,3-Benzenetriamine)

மானோ அமீன்களில் ஒரு அல்க்கைல் அல்லது அரைல் தொகுதி மாத்திரம் இருந்தால் அத் தொகுதியின் பெயரை எழுதி பின்னால் அமீன் என்ற வார்த்தையை சேர்க்கவேண்டும்.

CH_3NH_2
மெத்தில் அமீன்

$$\begin{array}{c} (CH_3\,CH_2\,\underset{\displaystyle |}{C}H)_3N \\ CH_3 \end{array}$$

டிரை-ஈரிணை-பியூட்டைல் அமீன்
(Tri-sec-butylamine)

இரண்டு மூன்று R-தொகுதிகளையுடைய மானோ அமீனை, ஓரிணை அமீனாக பெயரிட்டு மற்ற தொகுதிகள் நைட்ரஜனில் பதிலீடு செய்யப்பட்டது போன்று பெயரிட வேண்டும்.

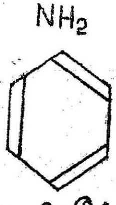
$CH_3\,NH\,C_2H_5$
N-மெத்தில் எத்தில் அமீன்
(N-Methylamine)

$$\begin{array}{c} CH_2\,CH_2\,CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot CH_2N \cdot CH_2\,CH_2\,CH_2CH_3 \end{array}$$

N-எத்தில்-N-புரொப்பைல் பியூட்டைல் அமீன்
(N-Ethyl-N propylbutyl amine)

பெயரில் சிக்கலில்லாவிடில் N-யை விட்டுவிடுவது வழக்கம்.

சில அமீன்கள் தனக்கே உரிய பெயருடன் அழைக்கப்படுகின்றன.



அனிலீன்

$$\begin{array}{cc} CH_2 & \!\!-\!\!\; CH_2 \\ | & | \\ NH_2 & NH_2 \end{array}$$

எத்திலீன் டை அமீன்

NH_2— தொகுதியுடன் மற்ெருரு வினைத் தொகுதியிருப்பின், அமீன் தொகுதியானது, ஒரு பதிலீட்டுத் தொகுதியாக கருதப் பட்டு, பெயர் வழங்கப்படுகிறது. அமீனே என்று திரிந்து, பெயருக்கு முன் பகுதியில் இருக்கும்.

$$CH_3\,CH_2\cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}\,CH_2\,OH$$

2:அமீனே-1-பியூட்டனல்

நான்கிணை அமோனியம் உப்புக்கள் அமோனியா உப்புவின் பதிலீட்டு சேர்மமாக பெயரிடப்படுகிறது.

$$C_6H_5CH_2\text{—}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N^{\oplus}}}}}\text{—}\,CH_3\ I^{\ominus}$$

பென்சைல் டிரை மெத்தில் அமோனியம் அயோடைடு
(Beozyltrimethyl ammonium iodide)

19-4 (a) ஓரிணை அமீன் (Primaryamine)

மெத்தில் அமீன் (Methyl amine)

(i) பார்மலினையும் அமோனியம் குளோரைடுவையும் கலந்து 104°Cல் சூடுபடுத்தினல் மெத்தில் அமீன் கிடைக்கிறது.

$$2\ HCHO + NH_4Cl \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு}}{CH_3\cdot NH_3Cl} + \underset{\text{ஃபார்மிக் அமிலம்}}{H\cdot COOH}$$

(ii) மெத்தில் ஐசோ சயனேட்டை பொட்டாஷ் காரத் (caustie potash) துடன் கொதிக்க வைத்தால் மெத்தில் அமீன் வாயுவாக வெளியேறுகிறது.

$$\underset{\text{மெத்தில் ஐசோ சயனேட்டு}}{CH_3\text{—}N=CO} + 2KOH \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் அமீன்}}{CH_3NH_2} + K_2CO_3$$

(iii) ஹாஃப்மென் வினை (Hofmann reaction)

புரோமினையும், அசெட்டமைடுவையும் கலந்து வைத்து, பிறகு 10% பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை மெது

வாக, புரோமின் நிறம் மாறும் வரையில், சேர்க்க வேண்டும். இவ்வினையில் அசெட்டோ புரோமைடு கிடைக்கிறது. இதை அடர்ந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சூடு படுத்தினால், முதலில் மெத்தில் ஐசோ சயனேட்டு தோன்றி நீரால் பகுக்கப்பட்டு,மெத்தில் அமீன் வாயு வெளிவரும். இதை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் உறிஞ்ச வேண்டும். இவ்வினையில் விளைச்சல் 90% இவ்வினையில் CH_3CONH_2 சேர்மம், CH_3NH_2 ஆக, மாறுவதால் இவ்வினையை மேல் படியிலிருந்து கீழ்ப்படிக்கு (lower homologue) போக பயன்படுத்துகிறார்கள்.

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + KOH \longrightarrow CH_3CONHBr + KBr + H_2O$$

அசெட்டமைடு → அசெட்டோ புரோமைடு

$$CH_3CONHBr + KOH \longrightarrow CH_3NCO + KBr + H_2O$$

மெத்தில் ஐசோ சயனேட்டு

$$CH_3NCO + 2KOH \longrightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3$$

மெத்தில் அமீன்

பண்பும் வினைகளும்

மெத்தில் அமீன் ஒரு நிறமற்ற வாயு, அமோனியாவுடன் கலந்த மீன் மணமுள்ளது. அமோனியா போல் அல்லாது, காற்றில் மஞ்சள் நிறத்துடன் எரியும். நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையும்.நீர்க்கரைசல் லிட்மசுக்கு கார நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

(i) மெத்தில் அமீன் வாயு, ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன், வெள்ளை வாயுவான மெத்தில் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு வைத் தருகிறது, இதனால் நைட்ரஜனின் இணை திறன் 3லிருந்து 5ஆக மாறுகிறது. ஐந்தாவது இணை திறன் மின்முனைவுள்ளது.

$$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$$

மெத்தில் அமீன் → மெத்தில் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு

(ii) மெத்தில் அமீன், நீருடன் கலந்து, வினைபுரிந்து, நிலையற்ற மெத்தில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவைத் தருகிறது. இது காரத் தன்மையுள்ளது. உலோக ஹைட்ராக்சைடுவை வீழ்

படிவாகத் தருகிறது. மின் கடத்தும் தன்மையதாகவிருப்பதால் மெத்தில் அமோனியம் அயனியும், ஹைட்ராக்சி அயனியும் கரைசலில் இருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது.

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3OH$$

$$\rightleftharpoons CH_3NH_3^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

(iii) மெத்தில் அமீனும், மற்ற ஓரிணை அமீன்களும், ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில், கோல்டு குளோரைடு அல்லது பிளாட்டினம் குளோரைடு அல்லது மெர் குரிக்குளோரைடுவுடன், இரட்டை உப்புக்களை (double salts) கொடுக்கின்றன. இவை நீரில் மிகக் குறைவாக கரையும். தன்மையுடையவை. நன்முக காய்ச்சினால் உலோகத்தைக் கொடுக்கின்றன. பிளாட்டினப் உப்புக்களிலிருந்து அமீனின் மூலக்கூறு எடை எண் இப்பண்புகளை பயன்படுத்தி நிர்ணயிக் கப்படுகிறது.

$$PtCl_4 + 2CH_3NH_2 + 2HCl \longrightarrow (CH_3NH_2HCl)_2PtCl_2$$

பிளாட்டினிக் குளோரைடு — மெத்தில் அமீன் குளோரோ பிளாட்டினேட்டு

(iv) மெத்தில் அமீன், அமில குளோரைடு அல்லது நீரிலி யுடன், வினைபுரிந்து பதிலீட்டு அமைடுகளை கொடுக்கிறது. இவ் வமைடுகள் திண்மங்கள், குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் உருகு கின்றன. இவைகளைக் கொண்டு அமீனை குறிப்பிட முடிகிறது.

$$CH_3NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow CH_3NH\cdot COCH_3 + HCl$$

மெத்தில் அமீன் — அசெட்டைல் குளோரைடு — மெத்தில் அசெட்டேட்டு

$$2CH_3NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow 2CH_3NH\cdot COCH_3 + H_2O$$

அசெட்டிக் நீரிலி — மெத்தில் அசெட்டமைடு

(v) அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலம், ஓரிணை அமீனை ஆக்சி ஜனேற்றம் செய்து, நைட்ரமீன் (nitramine) ஆக மாற்றுகிறது.

$$CH_3NH_2 + HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் நைட்ரமீன்}}{CH_3NH{\cdot}NO_2} + H_2O$$

(vi) ஓரிணை அமீனை, குளோரோஃபார்ம், அல்லது புரோமோஃபார்ம், அல்லது அயோடோஃபார்ம் உடன் சேர்த்துப் பிறகு, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன், வினை புரியச் செய்ய சூடுபடுத்தினால் சகிக்க முடியாத வாசனையுள்ள கார்பைலமீன் (carbylamine) அல்லது ஐசோசயனைடு விளைகிறது. இதை குளோரோஃபார்ம் அல்லது ஓரிணை அமீனுக்கு பண்பறிசோதனையாக பயன்படுத்தலாம்.

$$CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் ஐசோ சயனைடு}}{CH_3NC} + 3KCl + 3H_2O$$

(vii) பொதுவாக ஓரிணை அமீன் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து ஆல்கஹாலையும் நைட்ரஜனையும் விளைவிக்கிறது. மெத்தில் அமீன் மாத்திரம் மெத்தில் நைட்ரைட்டைத் தருகிறது. இது ஒரு வாயு.

$$CH_3NH_2 + HNO_2 \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் நைட்ரைட்டு}}{CH_3 \cdot O \cdot NO} + NH_3$$

$$R{\cdot}NH_2 + HNO_2 \longrightarrow ROH + H_2O + N_2$$

R-மெத்தில் தவிர மற்ற அல்க்கைல் தொகுதி.

எத்தில் அமீன் (Ethylamine), $C_2H_5NH_2$

(i) புரொப்பியானமைடுவை புரோமினுடனும் பொட்டாஷ் காரத்துடனும், வினை புரியச் செய்து எத்தில் அமீனைப் பெறலாம்.

$$\underset{\text{புரொப்பியானமைடு}}{C_2H_5CONH_2} \xrightarrow{Br_2 + KOH} \underset{\substack{\text{புரொப்பியான்-புரோமைடு} \\ \text{(propion-bromamide)}}}{C_2H_5CONHBr}$$

$$\xrightarrow{KOH} \underset{\text{எத்தில் ஐசோ சயனேட்டு}}{C_2H_5NCO} \xrightarrow{KOH} C_2H_5NH_2$$

எத்தில் ஐசோ சயனேட்டுவை தனியாக பொட்டாஷ் காரத்துடன் வினை புரிந்தும் எத்தில் அமீனைப் பெறலாம்.

(ii) வியாபார முறையில், எத்திலீனையும், அமோனியாவையும், அதிக அழுத்தத்தில் 400°Cல் வினைபுரியச் செய்து, எத்தில் அமீனையும், டை எத்தில் அமீனையும், பெறுகிறார்கள்.

பண்புகள்

எத்தில் அமீன் நிறமற்றது; எளிதில் ஆவியாகக் கூடியது. கொதிநிலை 19°C. அமோனியா போன்ற நாற்றமும் மீன் நாற்றமும் உடையது. நீரில் மிக சுலபமாக கரையும்.

ஓரிணை அமீனை தயாரிக்கும் பொது முறைகள் (General methods)

(i) நைட்ரோ பாரஃபினை, டின்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக்கலவையால் ஒடுக்கினால், ஓரிணை அமீன் கிடைக்கிறது. அல்லது நிக்கல் வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனால் ஒடுக்கி ஓரிணை அமீனைப் பெறலாம்.

$$C_2H_5NO_2 + 6H \longrightarrow C_2H_5NH_2 + 2H_2O$$

நைட்ரோ ஈத்தேன் — எத்தில் அமீன்

(ii) *மெண்டியஸ் வினை* (Mendius reaction)

இவ்வினையில், அல்க்கைல் சயனைடு, சோடியம்-ஆல்கஹால் கலவையால் ஒடுக்கப்பட்டு, ஓரிணை அமீனைத் தருகிறது. லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவை (Li Al H_4) ஒடுக்கியாக பயன்படுத்தினால் விளைச்சல் அதிகமாகும்.

$$RCN + 4H \longrightarrow RCH_2\ NH_2$$

(iii) அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுவை, நீரால் பகுத்தால் ஓரிணை அமீனும், ஒடுக்கினால் ஈரிணை அமீனும் கிடைக்கிறது.

$$RNC + 2H_2O \longrightarrow RNH_2$$

$$RNC + 4H \longrightarrow RNHCH_3$$

(iv) அல்க்கைல் ஐசோ சயனேட்டை, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவால் நீரால் பகுத்தால், ஓரிணை அமீன் கிடைக்கிறது.

$$RNCO + 2KOH \longrightarrow RNH_2 + K_2CO_3$$

(v) அமீனோ அமிலங்களை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் அமீன் கிடைக்கிறது.

$$CH_2(NH_2)COOH + Ba(OH)_2 \longrightarrow CH_3NH_2 + BaCO_3 + H_2O$$

(vi) அமைடுகளை, புரோமின்-பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையுடன் வினை புரியச் செய்தால் ஓரிணை அமீன் கிடைக்கும். அல்லது அமைடுகளை வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஒடுக்கினுல் ஓரிணை அமீன் கிடைக்கும். ஆனுல் கிடைக்கும் அமீன்கள் வெவ்வேருகும்.

$$RCONH_2 \xrightarrow{Br_2+KOH} RNH_2$$

$$RCONH_2 + 4H \longrightarrow RCH_2NH_2+H_2O$$

(vii) ஆல்கஹால் ஆவியையும், அமோனியா வாயுவையும் ஒருங்கே சூடுபடுத்திய தோரியா (Thoria) மீது செலுத்தினுல் ஓரிணை அமீன் கிடைக்கும்.

$$NH_3+R\cdot OH \longrightarrow RNH_2+H_2O$$

(viii) ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனின் ஆக்சைம் (oxime), சோடியம் ரசக் கலவையும் அசெட்டிக் அமிலமும் கலந்த கலவையால் ஒடுக்கப்பட்டால், ஓரிணை அமீனைத் தருகிறது.

$$\underset{\text{ஆல்டாக்சைம்}}{RCH=NOH} + 4H \longrightarrow RCH_2NH_2+H_2O$$

(ix) ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன் ஆவியை, அமோனியா வாயுவுடனும், ஹைட்ரஜனுடனும், அதி அழுத்தத்தில், 40—150°Cல், ரானே நிக்கல் (raney nickel) முன்னிலையில் வினை புரியச் செய்தால், ஓரிணை அமீன் கிடைக்கும்.

$$RCOR^1+NH_3+H_2 \longrightarrow RR^1CHNH_2+H_2O$$

(x) *ஹாஃப்மன் முறை* (Hofmann's method)

நீரற்ற அமோனியாவுடன் அல்க்கைல் ஹாலைடுவை 0°Cல் வினைபுரியச் செய்தால் ஓரிணை அமீன் நல்ல விளைச்சலில் கிடைக்கிறது.

அல்க்கைல் ஹாலைடுவை, அமோனியாவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன், உருகி மூடிய குழாயினுள் வைத்து 100°Cக்கு சூடுபடுத்தினுல், ஓரிணை அமீன், ஈரிணை அமீன், மூவிணை அமீன், நான்கிணை அமோனியம் சேர்மங்கள், முதலியவை கிடைக்கின்றன. ஓரிணை அமீன் மாத்திரம் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

$$RI + NH_3 \longrightarrow RNH_2 \cdot HI$$

ஓரிணை அமீன்
ஹைட்ரயடைடு

(xi) ஷ்மிட் வினை (Schmidt reaction)

கார்பாக்சி அமிலத்தின் அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமில கரைசலுடன், ஹைட்ரசாயிக் அமிலத்தின் (HN_3) குளோரோஃபார்ம் (அல்லது பென்சீன்) கரைசலை, அறை வெப்ப நிலையில் வினை புரியச் செய்தால், ஓரிணை அமீன் விளைகிறது. அமீனை தனியாகப் பெற, வினைக்கலவையுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவைச் சேர்த்து காரத்தன்மையதாக மாற்றி வடிக்க வேண்டும்.

$$RCOOH + HN_3 \longrightarrow RNH_2 + N_2 + CO_2$$

ஓரிணை அமீனின் பண்புகள்

முதல் இரண்டு படிகளும் வாயுக்கள். மூலக்கூறு எடை அதிகமாக அதிகமாக, அமீன்கள் நீர்மமாகவும், திடப்பொருளாகவுமிருக்கின்றன. மெத்தில் அமீனும் எத்தில் அமீனும் நீரில் சுலபமாக கரைகின்றன. மேல்படி அமீன்கள் நீரில் கரைவதில்லை. மூலக்கூறு எடை எண் அதிகமாக அதிகமாக, கரைதிறனும் குறைகிறது. கீழ்ப்படி அமீன்கள் அமோனியாவின் மணத்தையுடையவை. மேல்படி அமீன்கள் மணமற்றவை. ஓரிணை அமீன்களின் வினைகள் மெத்தில் அமீன் வினையை ஒத்தது. அமோனியாவைவிட வீரியமுள்ள காரமாகும். அமோனியாவுடன் பிரிகை மாறிலி (நீரில்) 18°Cல் $1 \cdot 75 \times 10^{-5}$ ஆகும். மெத்தில் அமீனின் பிரிகை மாறிலி $5\ 00 \times 10^{-4}$ (25°C) அமீன்கள் பிக்ரிக் அமிலத்துடன் (picric acid) $B \cdot (NO_2)_3C_6H_2OH$ என்ற வாய்பாடையுடைய படிகச் சேர்மத்தை கொடுக்கின்றன. B என்பது அமீனைக் குறிக்கிறது. இச்சேர்மங்கள் குறித்த உருகுநிலையை உடையவை. அமீனை கண்டுபிடிக்கவும், உறுதிப்படுத்தவும் இதை பயன்படுத்துகிறார்கள். மேலும் சில முக்கிய வினைகள் கீழே உள :

(i) ஆல்டிஹைடுவுடன் கூடி இமைன் அல்லது ஷிஃப் காரம் (Schiff base) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$C_6R_5CHO + R \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}NR + H_2O$$

(ii) வான்பிரான் (Von Braun) முறை நல்ல விளைச்சலில் ஓரிணை அமீனிலிருந்து அல்கஹாலைப் பெற இது ஒரு சிறந்த முறையாகும்.

$$R\cdot CH_2\cdot NH_2 \xrightarrow{C_6H_5CHO} RCH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$$

$$\xrightarrow{PCl_5} C_6H_5\cdot CN + POCl_3 + RCH_2Cl + HCl$$

$$RCH_2Cl \xrightarrow{NaOH} RCH_2OH$$

(iii) ஓரிணை அமீனை, சல்ஃபனமைடுவாக மாற்றிக் கொண்டு, அதை காரக்கரைசலில் ஹைட்ராக்சில் அமீன்—O—சல்∴பானிக் அமிலத்துடன் (hydroxylamine — O— Sulphonic acid) வினைபுரிவித்து ஹைட்ரோ கார்பனை பெறலாம்.

$$\underset{\text{ஓரிணை அமீன்}}{R\cdot NH_2} + C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{\text{பிரிடீன்}} \underset{\text{சல்∴பனமைடு}}{R\cdot NH\cdot SO_2C_6H_5} \xrightarrow[NaOH]{NH_2OSO_3H} RH$$

(iv) பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு, ஆல்டிஹைடுவை அல்லது கீட்டோனை அல்லது நைட்ரோ சேர்மத்தை விளைவிக்கிறது. விளையும் பொருள்—NH_2 தொகுதியுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன், ஓரிணை கார்பனு அல்லது ஈரிணை கார்பனு அல்லது மூவிணை கார்பனு என்பதைச் சார்ந்ததாகும். கீழே காண்க :

$$R\cdot CH_2NH_2 \xrightarrow{[O]} \underset{\substack{\text{ஆல்டி-}\\ \text{மின்}\\ \text{(aldimine)}}}{RCH{\cdot}NH} \xrightarrow{H_2O} RCHO + NH_3$$

$$R_2CHNH_2 \xrightarrow{[O]} \underset{\substack{\text{கீட்டி-}\\ \text{மைன்}\\ \text{(ketimine)}}}{R_2C{=}NH} \xrightarrow{H_2O} R_2CO + NH_3$$

$$R_3C\cdot NH_2 \xrightarrow{[O]} R_3C\cdot NO_2$$

(v) கார்பன் டைசல்ஃபைடுவுடன் ஓரிணை அமீனைச் சேர்த்து சூடுபடுத்தினுல் டைதயோ கார்பாமிக் அமிலம் (dithiocarbamic acid) கிடைக்கிறது. இதை மெர்குரிக் குளோ

ரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்து அல்க்கைல் ஐசோதயோ சயனேட்டைப் (alkyl isothiocyanate) பெறலாம்.

$$R\cdot NH_2 + CS_2 \longrightarrow S=C\begin{matrix} NHR \\ SH \end{matrix} \xrightarrow{HgCl_2} RNCS + HgS + 2HCl$$

கார்பன்டை சல்ஃபைடு — டைதயோ கார்பாமிக் அமிலம் — அல்க்கைல் ஐசோதயோ சயனேட்டு

19·4. (b) *ஈரிணை அமீன்* (Secondary amine)

எளிய ஈரிணை அமீன் டை மெத்தில் அமீன் (dimethylamine) ஆகும்.

பொது தயாரிப்புகள்

(i) அல்க்கைல் அயோடைடுவை அமோனியாவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் குழாயில் வைத்து உருக்கி மூடி சூடு படுத்தினால், டை அல்க்கைல் அமீனும், அத்துடன் ஓரிணை அமீன் மூவிணை அமீன், நான்கிணை அமோனியம் உப்புகளும் கிடைக்கின்றன.

$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2\cdot HI$$

$$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_2NH\cdot HI$$

டை மெத்தில் அமீன் ஹைட்ரயோடைடு

(ii) ஓரிணை அமீனை, அல்க்கைல் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டுவுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால், ஈரிணை அமீன் கிடைக்கிறது.

$$R\cdot NH_2 + RKSO_4 \longrightarrow R_2NH + KHSO_4$$

அல்க்கைல் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டு

(iii) நைட்ரோசோ டை மெத்தில் அனிலீனை, சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினால், டை மெத்தில் அமீன் கிடைக்கிறது. இது ஒரு நீராற் பகுப்பாகும்,

$$(CH_3)_2N\,C_6H_4\cdot NO + H_2O \longrightarrow HO\,C_6H_4NO + (CH_3)_2NH$$

நைட்ரோசோ-மெத்தில் அனிலீன் — p-நைட்ரோசோ ஃபீனால் — டைமெத்தில் அமீன்

(iv) அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுவை ஒடுக்கினால், ஈரிணை அமீன் கிடைக்கிறது.

$$RNC + 4H \longrightarrow RNH{\cdot}CH_3$$

(v) மெத்தில் ஆல்கஹால் ஆவியையும் அமோனியாவையும், 400° Cல் வைக்கப்பட்டுள்ள அலுமினா (Al_2O_3) மீது செலுத்தினால், ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை அமீன்கள் கிடைக்கின்றன.

$$CH_3OH + NH_3 \longrightarrow \underset{H_2O}{\overset{}{CH_3NH_2 +}} \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_3N$$

(vi) ஓரிணை அமீனையும் ஆல்டிஹைடுவையும் வினைபுரியச் செய்தால் இமைன் (imine) கிடைக்கிறது. இதை ரனே நிக்கல் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனால் ஒடுக்கினால் ஈரிணை அமீன் கிடைக்கிறது.

$$RNH_2 + R'{\cdot}CHO \longrightarrow H_2O + R{\cdot}N{=}CHR' \xrightarrow[H_2]{\text{வினைவேகமாற்றி}} \underset{\text{ஈரிணை அமீன்}}{RNH{\cdot}CH_2R'}$$

இம்மாதிரி தயாரிப்பில் R–தொகுதி பீனைல் தொகுதியாக இருப்பது வழக்கம்.

பண்புகளும் வினைகளும்

டை மெத்தில் அமீன் ஒரு வாயுவாகும். குளிர்வித்து நிறமற்ற நீர்மமாக மாற்றலாம். நீர்மத்தின் கொதிநிலை 7°C. அமிலத்துடன் நீரில் கரையும் படிக உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

(i) ஓரிணை அமீனைப் போல், பிளாட்டினம், கோல்டு குளோரைடுகளுடன், HCl முன்னிலையில், அணைவு உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

$$\underset{\text{டை மெத்தில் அமீன்}}{2(CH_3)_2NH} + PtCl_4 + 2HCl \longrightarrow \underset{\text{டை மெத்தில் அமீன் குளோரோ பிளாட்டினேட்டு}}{[(CH_3)_2NH{\cdot}HCl]_2PtCl_4}$$

(ii) சோடியத்துடன், ஓரிணை அமீனைப் போன்று, வினைபுரிந்து சோடியம் உப்பைத் தருகிறது.

$$2(CH_3)_2NH + 2Na \longrightarrow 2(CH_3)_2NNa + H_2$$

(iii) அசெட்டைல் குளோரைடுவுடனும், அசெட்டிக் நீரிலியுடனும் அசைல் வழிப் பொருளைக் கொடுக்கிறது. இதே வினை ஓரிணை அமீனும் கொடுக்கிறது.

$$(CH_3)_2NH + CH_3COCl \longrightarrow (CH_3)_2N \cdot OC \cdot CH_3 + HCl$$

டை மெத்தில் அமீன் — டை மெத்தில் அசெட்டமைடு

(iv) ஈரிணை அமீன்கள், நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து, நைட்ரோசோ அமீனைக் (nitroso amire) கொடுக்கின்றன. நைட்ரஜன் வெளி வராது. டை மெத்தில் நைட்ரோசோ அமீன் ஒரு மஞ்சள் நிற எண்ணெய் (கொதிநிலை 177°C)

$$(CH_3)_2NH + HNO_2 \longrightarrow (CH_3)_2N \cdot NO + H_2O$$

டை மெத்தில் நைட்ரோசோ அமீன்

நைட்ரோசோ அமீனை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்து நீராற் பகுத்தால், ஈரிணை அமீன் கிடைக்கிறது.

$$R_2N \cdot NO + H_2O \xrightarrow{HCl} R_2NH + HNO_2$$

(v) கார்பன் டை சல்ஃபைடுவுடன் ஈரிணை அமீனைச் சூடு படுத்தினால், டை தயோ கார்பாமிக் அமிலம் (dithiocarbamic acid) கிடைக்கிறது. இதை மெர்குரிக் குளோரைடுவால் சிதைக்க முடியாது.

$$CS_2 + R_2NH \longrightarrow S{=}C\begin{matrix} \diagup NR_2 \\ \diagdown SH \end{matrix}$$

(vi) ஈரிணை அமீனை; பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால், டெட்ரா அல்க்கைல் ஹைட்ரசீன், கிடைக்கிறது.

$$2R_2NH \xrightarrow{[O]} R_2N{-}NR_2 + H_2O$$

டெட்ரா அல்க்கைல் ஹைட்ரசீன்

19-4 (c). மூவிணை அமீன்கள் (Tertiary amines)

மூவிணை அமீனில் எளியது டிரை மெத்தில் அமீன் (trimethylamine) ஆகும். பீட் சர்க்கரை கழிவுப்பாகுவை நொதிக்க

வைத்த பிறகு கிடைக்கும் கசடுவில் கிடைக்கிறது. மீன் எச்சத்தில் டிரை மெத்தில் அமீன் இருப்பதாகத் தெரிகிறது.

பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள்

(i) மெத்தில் அயோடைடு போன்ற அல்க்கைல் அயோடைடுவை அமோனியாவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன், உருக்கி மூடிய குழாயினுள் வைத்து, சூடுபடுத்தினால், மானோ, டை, அல்க்கைல் அமீன்களுடன் டிரை அல்க்கைல் அமீனும் கிடைக்கிறது.

$$3\,CH_3I + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{டிரை மெத்தில் அமீன் ஹைட்ர யோடைடு}}{N(CH_3)_3 \cdot HI} + 2HI$$

(ii) ஓரிணை அமீனை அல்லது ஈரிணை அமீனை, அல்க்கைல் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டுடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் மூவிணை அமீன் விளைகிறது.

$$CH_3NH_2 + 2\,CH_3KSO_4 \longrightarrow N(CH_3)_3 + 2KHSO_4$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3KSO_4 \longrightarrow \underset{\text{டிரை மெத்தில் அமீன்}}{N(CH_3)_3} + KHSO_4$$

(iii) நான்கிணை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவை சூடுபடுத்தினால் மூவிணை அமீனும் ஆல்கஹாலும் விளைகின்றன.

$$[R_4N]^{\oplus}\,OH^{\ominus} \longrightarrow R_3N + ROH$$

(iv) அமோனியம் குளோரைடுவை தேவைக்கும் அதிகமான அளவு நீரற்ற ஃபார்மால்டிஹைடுவுடன் சேர்த்து, 120°—160°ல் மூடிய பாத்திரத்தில் வைத்துச் சூடுபடுத்தினால், டிரை மெத்தில் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு கிடைக்கும்.

$$2\,NH_4Cl + 9H \cdot CHO \longrightarrow \underset{\text{டிரை மெத்தில் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு}}{2\,(CH_3)_3N \cdot HCl} + 3CO_2 + 3H_2O$$

(v) மெத்தனல் ஆவியையும், அமோனியாவையும் சேர்த்து 400°Cக்கு சூடுபடுத்திய அலுமினா மீது செலுத்தினால் டிரை மெத்தில் அமீன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3OH + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow{CH_3OH} \underset{\text{டிரை மெத்தில் அமீன்}}{(CH_3)_3N}$$

பண்புகளும் வினைகளும்

டிரை மெத்தில் அமீன் ஒரு நிறமற்ற வாயு. நீரில் அதிகமாகக் கரையும், மீன் நாற்றத்தையுடையது. அது மெத்தில் அமீனைச் சில பண்புகளில் ஒத்திருக்கிறது.

டிரை எத்தில் அமீன் $[(C_2H_5)_3N]$ ஒரு எண்ணெய் நீர்மம் கொதிநிலை 89°C. பூச்சிகளைத் தன்னிடையே ஈர்க்கவல்லது.

(i) மூவிணை அமீன், அமிலங்களுடன், உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

$$(CH_3)_3N + HCl \longrightarrow (CH_3)_3N \cdot HCl$$

டிரை மெத்தில் அமீன் → டிரை மெத்தில் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு

(ii) அல்க்கைல் ஹாலைடுவுடன் கூட்டு வினைபொருளான நான்கிணை அமோனியம் ஹாலைடுவைத் தருகிறது.

$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_4NI$$

டெட்ரா மெத்தில் அமோனியம் அயோடைடு.

(iii) மூவிணை அமீன் ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடு (H_2O_2) வின் நீர்க்கரைசலுடன் வினைபுரிந்து அமீன் ஆக்சைடு (amine oxide)வைத் தருகிறது. டிரை மெத்தில் அமீன் ஆக்சைடு, நாய்-மீன் (dog fish) தசையிலும், ஆக்டோபஸ் (octopus) என்ற நீர் விலங்கின் தசையிலும் இருக்கிறது.

$$CH_3)_3 N + H_2O_2 \longrightarrow (CH_3)_3N \rightarrow O + H_2O$$

டிரை மெத்தில் அமீன் ஆக்சைடு

(iv) ஓரிணை, ஈரிணை அமீன்களைப் போன்று மூவிணை அமீனும் பிளாட்டினிக் குளோரைடுவுடன் HCl முன்னிலையில் குளோரோ பிளாட்டினேட்டு அணைவு சேர்மத்தைத் தருகிறது.

$$2N(CH_3)_3 + PtCl_4 + 2HCl \longrightarrow [(CH_3)_3N \cdot HCl]_2 PtCl_4$$

டிரை மெத்தில் அமீன் → டிரை மெத்தில் அமீன் குளோரோ பிளாட்டினேட்டு

(v) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து உப்புவை மாத்திரம் தருகிறது. ஓரிணை அமீனையும் ஈரிணை அமீனையும் போல் வினைபுரிவதில்லை.

$$(CH_3)_3 N \cdot HNO_2$$

டிரை மெத்தில் அமோனியம் நைட்ரைட்டு

டிரை மெத்தில் அமீன் தயாரிப்பு. $N(CH_3)_3$

பீட் சர்க்கரை கழிவுப் பாகுவை சிதைத்து வடித்தால் (destructive distillation) டிரை மெத்தில் அமீன் கிடைக்கிறது. பீட் சர்க்கரையின் கழிவுப்பாகுவில் பீட்டெயின் (betaine) என்ற அமீனோ அமில வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது. இதுவே சிதைந்து டிரை மெத்தில் அமீனைத் தருகிறது. டிரை மெத்தில் அமீனை,

$$2\,(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CO\overset{-}{O} \longrightarrow 2\,(CH_3)_3N + CH_2 = CH_2 + 2CO_2$$

$$N(CH_3)_3HCl + 3HCl \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் குளோரைடு}}{3\,CH_3Cl} + NH_4Cl$$

ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன், அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தினால் மெத்தில் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

19-4 (d). நான்கிணை அமோனியம் சேர்மங்கள் (Quaternary ammonium compounds)

மூவிணை அமீன்கள், அல்க்கைல் ஹாலைடுவுடன் சேர்ந்து, நான்கிணை அமோனியம் சேர்மத்தை விளைவிக்கின்றன. இம்முறையே நல்ல முறையுமாகும். உதாரணமாக டிரைமெத்தில் அமீனை, மெத்தில் அயோடைடுவுடன் சேர்த்து வெப்பப்படுத்தினால், டெட்ரா மெத்தில் அமோனியம் அயோடைடு கிடைக்கிறது.

அமோனியாவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் அதிக அளவு அயோடைடுவைச் சேர்த்துக் குழாயினுள் வைத்து, உருக்கிமூடி பிறகு சூடுபடுத்தினால் நான்கிணை அமோனியம் சேர்மம் விளைகிறது. ஆல்கஹாலை அல்லது கீட்டோனைக் கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தினால் வினை மெதுவாக நடைபெறுவதில்லை. ஹைட்ரோ கார்பனையாவது, ஈதரையாவது கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தினால் வினை மெதுவாக நடைபெறுகிறது.

$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightleftharpoons [(CH_3)_4N]^{\oplus}\, I^{\ominus}$$

$$NH_3 + 4RI \longrightarrow (NR_4)^+\, I^- + 3HI$$

பண்பும் வினைகளும்

நான்கிணை அமோனியம் சேர்மங்கள் நடுநிலையுள்ளவை; நிறமற்றவை; படிக நிலையில் உள்ளவை; அமோனியம்

உப்புகளை ஒத்தவை. சுலபமாக நீரில் கரையும். நான்கிணை அமோனியம் சேர்மங்கள், நெசவுத் தொழிற்சாலையில் மெருகு ஊட்டப் பயன்படுத்துகிறார்கள். நான்கிணை அமோனியம் சேர்மத்தைக் குறை அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தினால், மூவிணை அமீனும் அல்க்கைல் அயோடைடுவும் விளைகின்றன.

$$NR_4I \rightleftharpoons NR_3 + RI$$

நான்கிணை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு

தயாரிப்பு

நான்கிணை அமோனியம் ஹாலைடுவை, நனைந்த சில்வர் ஆக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் நான்கிணை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கிடைக்கிறது. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீர் கரைசலால் நீரால் பகுத்தால் நான்கிணை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கிடைப்பதில்லை. ஆனால் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் மெத்தனால் கரைசலைப் பயன்படுத்தினால் நான்கிணை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு விளைகிறது.

$$[R_4N]^+ X^- + AgOH \longrightarrow [R_4N]^+ OH^- + AgX$$

பண்பும் வினையும்

நான்கிணை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு வெண்மையான கசியும் தன்மை (deliquescent) யுடைய படிக திண்மமாகும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்ற வீரிய காரமாகும். திடநிலையிலும் அயனியாகவிருக்கிறது. அதன் கரைசல் கார்பன் டைஆக்சைடு வாயுவை உறிஞ்சும். அமோனியாவை அதன் உப்பிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்யக்கூடிய வீரிய காரத் தன்மையையுடையது.

நான்கிணை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவை வெப்பச் சிதைவுக்கு உட்படுத்தினால், டிரை அல்க்கைல் அமீன் முக்கிய வினை பொருளாகும். டெட்ரா மெத்தில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவை, வெப்பச் சிதைவுக்கு உட்படுத்தினால், டிரை மெத்தில் அமீனும், டை மெத்தில் ஈதரும் முக்கிய வினை பொருள்களாகும். சிறிதளவு மெத்தில் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கிறது.

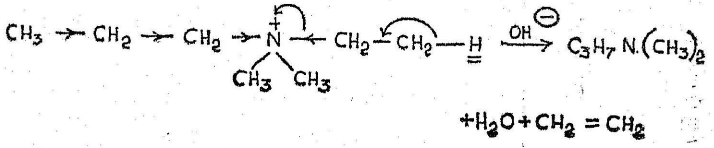
$$2\,(CH_3)_4N^+\,OH^- \longrightarrow 2\,(CH_3)_3N + (CH_3)_2O + CH_3OH$$

டெட்ரா மெத்தில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு	டிரை மெத்தில் அமீன்	டை மெத்தில் ஈதர்	மெத்தில் ஆல்கஹால்

டெட்ரா மெத்தில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடிலுள்ள அல்க்கைல் தொகுதிகளில் β-ஹைட்ரஜன் இல்லாததால் ஒலிஃபின் ஒரு விளைபொருளாகக் கிடைப்பதில்லை. நான்கினை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவில் ஒரு மெத்தில் தொகுதி இருந்து மற்றவை வேறு அல்க்கைல் தொகுதிகளாகவிருந்தால், அந்த மெத்தில் தொகுதியை நைட்ரஜன் இறுத்திக் கொண்டு ஒலிஃபினைக் கொடுக்கிறது. பல அல்க்கைல் தொகுதிகளில், எத்தில் தொகுதி ஒன்றாகவிருப்பின் எத்திலீன் கட்டாயமாக விளைகிறது. இதனைக் கீழே காண்க.

$$\left[(CH_3)_2\,C_3H_7\,N\cdot\overset{\alpha}{C}H_2\cdot\overset{\beta}{C}H_3\right]^+ OH^- \rightarrow (CH_3)_2N\cdot C_3H_7 + C_2H_4 + H_2O$$

β-ஹைட்ரஜனே சேர்மத்தில் இல்லாவிடில் ஒலிஃபினே விளையாது. மேலே கொடுக்கப்பட்ட சேர்மத்தினுள் புரொப்பைல் தொகுதியில் β-ஹைட்ரஜன் இருப்பினும் அத்தொகுதியின் நுனியிலுள்ள $—CH_3$ தொகுதி எலெக்ட்ரான் கொடுப்பியாக விருப்பதால், இந்த β-ஹைட்ரஜன் பாதிப்பதில்லை. நைட்ரஜன் மீது நேர் சுமை இருக்கிறது. இதனால் எலெக்ட்ரான் தூண்டல் (inductive) விளைவு ஏற்பட்டு பக்கத்து கார்பன் அணுக்களைப் பாதிக்கிறது. எத்தில் தொகுதியிலுள்ள β-ஹைட்ரஜன் அணுவின் பிணைப்பு தூண்டல் விளைவால் பலஹீனமடைந்து விடுகிறது. இந்த ஹைட்ரஜன் ஹைட்ராக்சில் அயனியால் கீழ்க் கண்டவாறு நீக்கப்பட்டு ஒலிஃபினைத் தருகிறது.



எலெக்ட்
ரானைக்
கொடுக்கும்
மெத்தில்
தொகுதி

இன்கோல்டு (Ingold)வின் ஆய்வின்படி இது ஓர் இரட்டை மூலக்கூறு நீக்கம் (bimolecular elimination) வழிமுறை (E_2) யாகும்.

19-4 (e). அமீன்களின் பகுப்பாய்வு

அமீன்களைக் கண்டுபிடித்தல்

வினைப் பொருள்	ஓரிணை அமீன்	ஈரிணை அமீன்	மூவிணை அமீன்	நான்கிணை அமோனியம் உப்பு
நைட்ரஸ் அமிலம்	N_2 வெளிவருகிறது. ஆல்கஹால் விளைகிறது.	எண்ணெ நீர்மமான நைட்ரோசோ அமீன் விளைகிறது.	நைட்ரைட்டு உப்பு விளைகிறது	வினையில்லை
குளோரோபார்ம் + KOHன் ஆல்கஹால் கரைசல்	கார்பைல் அமீன் தோன்றுகிறது	வினையில்லை	வினையில்லை	வினையில்லை
அசெட்டைல் குளோரைடு அல்லது அசெட்டிக் நீரிலி	அமைடு விளைகிறது	அமைடு விளைகிறது	வினையில்லை	வினையில்லை
பிளாட்டினிக் குளோரைடும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும்	அணைவு உப்பு விளைகிறது	அணைவு உப்பு விளைகிறது	அணைவு உப்பு விளைகிறது	வினையில்லை
மெத்தில் அயோடைடு வா. ம. அவில்.	வினையில்லை	வினையில்லை	டெட்ரா அல்க்கைல் அமோனியம் அயோடைடு விளைகிறது,	வினையில்லை
லிட்மஸ்	காரத்தன்மை	காரத்தன்மை	காரத்தன்மை	நடுநிலை

அமீன்களையும் நான்கிணை உப்புவையும் கலவையிலிருந்து பிரித்தல்

கலவையுடன் அதிக அளவு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலைச் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தால், ஓரிணை அமீன், ஈரிணை அமீன், மூவிணை அமீன் இம்மூன்றும் வடிகின்றன. நான்கிணை அமோனியா உப்பு மாத்திரம் ஆவியாக மாருமல் வாலையில் தங்கி விடுகிறது.

(i) ஆவியாக வடிந்த மூன்று அமீன்களையும் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தலால் (fractional distillation) பிரித்து விடலாம்.

(ii) *ஹாஃப்மன் முறை* (Hofmann's method)

மூன்று அமீன்களும் சேர்ந்த கலவையை, எத்தில் ஆக்சலேட்டுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஓரிணை அமீன் திடநிலையிலுள்ள அமைடுவையும், ஈரிணை அமீன் நீர்ம எஸ்ட்டரையும் கொடுக்கின்றன. மூவிணை அமீன் வினைபுரிவதில்லை. அமைடு, எஸ்ட்டர், மூவிணை அமீன் இம் மூன்றிலும் மூவிணை அமீனே குறைந்த கொதிநிலையுடையதாகையால் அதை மாத்திரம் காய்ச்சி வடித்து நீக்கி விடலாம். எஞ்சியிருக்கும் திட அமைடுவும் நீர்ம எஸ்ட்டரும் சேர்ந்த கலவையை வடிகட்டினுல் அமைடுவும் எஸ்ட்டரும் தனித்தனியாகப் பிரிந்துவிடும். தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுத்து பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்து காய்ச்சி வடித்தால் ஓரிணை அமீனும், ஈரிணை அமீனும் தனித்தனியாகக் கிடைக்கும்.

$$2\,R\cdot NH_2 + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO\cdot NHR \\ | \\ CO\cdot NHR \end{array} + 2\,C_2H_5OH$$

ஓரிணை அமீன்; டை எத்தில் ஆக்சாலிக் எஸ்ட்டர்; ஆக்சமைடு (திடப் பொருள்)

R-அல்க்கைல் தொகுதி

$$R_2NH + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO\cdot NR_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5OH$$

ஈரிணை அமீன்; டை எத்தில் ஆக்சாலிக் எஸ்ட்டர்; டை அல்க்கைல் ஆக்சாமிக் எஸ்ட்டர் (நீர்மம்)

(iii) *ஹின்ஸ்பர்க் முறை* (Hinsberg's method)

மூன்று அமீன்களும் சேர்ந்த கலவையுடன். p-டொலுவீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடுவை வினைபுரியச் செய்தால், ஓரிணை

அமன் N-அல்க்கைல்—சல்ஃபனமைடுவையும், ஈரிணை அமீன் N, N-டை அல்க்கைல்—சல்ஃபனமைடுவையும் தருகின்றன. மூவிணை அமீன் p-டொலுவீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடுவுடன் வினைபுரிவதில்லை. இக்கலவையுடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை அதிக அளவில் கலந்து காரமாக்கி காய்ச்சி வடித்தால் மூவிணை அமீன் வடிகிறது. எச்சத்தில் (residue) N-அல்க்கைல்—சல்ஃபனமைடு கரைசலாகவும், N,N-டை அல்க்கைல்—சல்ஃபனமைடு வீழ்படிவாகவும் இருக்கின்றன. இதை வடிகட்டினுல் வடி நீரில் N-அல்க்கைல் — சல்ஃபனமைடுவின் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசல் இருக்கிறது. இதை நீக்கி சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையாவது, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தையாவது அதிக அளவில் சேர்த்து ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு (reflux) உட்படுத்தினுல் ஓரிணை அமீன் பிரிகிறது. இதைப் போலவே வடிகட்டிப் பிரித்த வீழ்படிவான N,N-டை அல்க்கைல்—சல்ஃபனமைடுவுடன் அதிக அளவு சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையாவது, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தையாவது சேர்த்து ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தினுல் ஈரிணை அமீன் பிரிகிறது.

குறிப்பு :- சில மானோ அல்க்கைல் சல்ஃபனமைடுகள் காரக்கரைசலில் கரைவதில்லையாதலால் இம்முறை எப்பொழுதும் பயன்படுத்த முடிவதில்லை.

$C_2H_5NH_2 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$
எத்தில் அமீன்   p-டொலுவீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடு

$\longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH\ C_2H_5 + HCl$
N-எத்தில்—p-டொலுவீன் சல்ஃபனமைடு

$(C_2H_5)_2NH + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$
$\longrightarrow CH_3\ C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5)_2 + HCl$
N, N டை எத்தில்—p-டொலுவீன் சல்ஃபனமைடு

19-5. அமீனோ அமிலங்கள் (Amino acids)

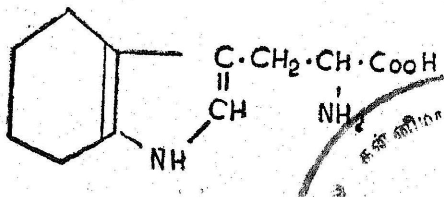
அமீனோ அமிலம் என்பது ஓர் அமீனோ தொகுதியையும், ஓர் அமிலத் தொகுதியையும் தன்னிடையே உடையதாகும். அமிலத் தொகுதி கார்பாக்சி தொகுதியாகவும் இருக்கலாம். சல்ஃபானிக் தொகுதியாகவும் இருக்கலாம், மற்ற ஏதாவதோர் அமிலத்தொகுதியாகவும் இருக்கலாம். அமீனோ தொகுதி α, β, γ .... முதலிய இடங்களில் இருக்கலாம்.

இவைகளில் முக்கியமானவை புரதத்தின் நீரால் பகுப்பால் கிடைக்கும் சுமார் 24 அமீனோ அமிலங்களாகும். இவைகள் யாவற்றிலும் α-அமீனோ தொகுதியுண்டு. இவைகளின் அமிலத் தொகுதி கார்பாக்சி தொகுதியாகும். அமீனோ அமிலங்களை முக்கியமாக மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். (i) நடுநிலை அமீனோ அமிலங்கள், (ii) அமிலத்தன்மையுள்ள அமீனோ அமிலங்கள், (iii) காரத்தன்மையுள்ள அமீனோ அமிலங்கள்.

(i) நடுநிலை அமீனோ அமிலங்கள்

ஓர் அமிலத் தொகுதியும், ஓர் அமீனோ தொகுதியும் உடைய அமீனோ அமிலங்கள் நடுநிலையுள்ளவை.

உதாரணங்கள் :

கிளைசீன் (glycine)	$CH_2\cdot COOH$ | NH_2	மின்சுமைமாய் நிலை (Isoelectric point)	5·96
அலனின் (alanine)	$CH_3\cdot CH\cdot COOH$ | NH_2	,,	6·00
நார்லியூசைன் (Norleucine)	$CH_3(CH_2)_3CHCOOH$ | NH_2	,,	6·00
லியூசைன் (Leucine)	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2CH\cdot COOH$ | NH_2	,,	5·98
ஐசோ லியூசான் (Isoleucine)	$CH_3\cdot CH_2CH(CH_3)CH-COOH$ | NH_2	,,	6·02
டிரிப்டோஃபேன் (Tryptophane)		,,	5·89

(ii) அமிலத் தன்மையுள்ள அமீனோ அமிலங்கள்

இவ்வமிலங்களில் கார்பாக்சி தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை அமீனோ தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையை விட அதிகமாக விருக்கும். உதாரணமாக :

அஸ்ப்பார்ட்டிக் அமிலம் (Aspartic acid) $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ மின்சுமை மாய்நிலை 2·77

குளுட்டாமிக் அமிலம் (glutamic acid) $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$,, 3·22

(iii) காரத் தன்மையுள்ள அமீனோ அமிலங்கள்

இவ்வமிலங்களில் அமீனோ தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை கார்பாக்சி தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையை விட அதிக மிருக்கும். உதாரணங்கள் :

ஆர்ஜினைன் (Arginine) $H_2NC(=NH) \cdot NH - CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

மின்சுமை மாய் நிலை 10·76

லைசைன் (Lysine) $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_{22} \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

மின்சுமைமாய் நிலை 9·74

அமீனோ அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் முறைகள்

(i) ஹாலஜன் பதிலீட்டு அமிலத்திலிருந்து அமீனோ அமிலம்

எடுத்துக்காட்டாக, குளோரோ அசெட்டிக் அமிலமானது அதிக அளவு அமோனியாவுடன் வினை புரியச் செய்யப் படுகிறது. வினைபொருளில் அமோனியம் குளோரைடுவும் அமீனோ அமில உப்பும் இருக்கின்றன. புதிதாக வீழ்படிவாக்கிய காப்பர் ஹைட்ராக்சைடு இவ் வினைபொருள்களுடன் சேர்க்கப்பட்டுக் கலவையிலுள்ள அமோனியா ஆவியாக நீக்கப் படுகிறது. காப்பர் ஹைட்ராக்சைடு அமீனோ அமில உப்பு வுடன் வினைபுரிந்து, கூப்ரிக் அமீனோ அசெட்டேட்டைத் தரு கிறது. இதை கூப்ரிக் குளோரைடுவிலிருந்து பின்னப் படிக முறையால் பிரிக்க வேண்டும். ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடுவுடன்

கூப்ரிக் அமீனோ அசெட்டேட்டுவை வினை புரியச் செய்தால் காப்பர் சல்ஃபைடு வீழ்படிவாகி கிளைசீன் விளைகிறது.

$$ClCH_2COOH + 3NH_3 \longrightarrow NH_2\cdot CH_2\cdot COONH_4 + NH_4Cl$$

$$\downarrow Cu(OH)_2$$

$$CuS\downarrow + NH_2CH_2COOH \xleftarrow{H_2S} (NH_2\cdot CH_2\cdot COO)_2Cu$$

கிளைசீன்   கூப்ரிக் அமீனோ அசெட்டேட்டு

இம் முறையைப் பயன்படுத்தி லியூசைன் என்ற அமினோ அமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம். கீழே காண்க:

$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2.CHBr\,COOH + 3NH_3$$

α-புரோமோ ஐசோ காப்ராயிக் அமிலம் (α-bromoisocaproic acid)

$$\longrightarrow (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOONH_4 + NH_4Cl$$

லியூசைன் அமோனியா உப்பு

லியூசைனின் அமோனியா உப்பிலிருந்து லியூசைனை, கிளைசீனைத் தயாரித்த முறையிலேயே, காப்பர் ஹைட்ராக்சைடுவின் உதவியால், தயாரிக்கலாம்.

(ii) ஆல்டிஹைடுவிலிருந்து அமீனோ அமிலம்

இதை ஸ்டெரெக்கர் தொகுப்பு (Strecker's synthesis) முறை என்றும் கூறுவர். உதாரணமாக பென்சைல் ஆல்டிஹைடுவிலிருந்து அமீனோ அமிலத்தில் ஒன்றைத் தயாரிக்கும் முறை கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. தராப்ஸ்கி (Darapsky) முறையில் ஆல்டிஹைடு எத்தில் சயனோ அசெட்டேட்டுவுடன் வினை புரிந்து அமீனோ அமிலத்தை விளைவிக்கிறது.

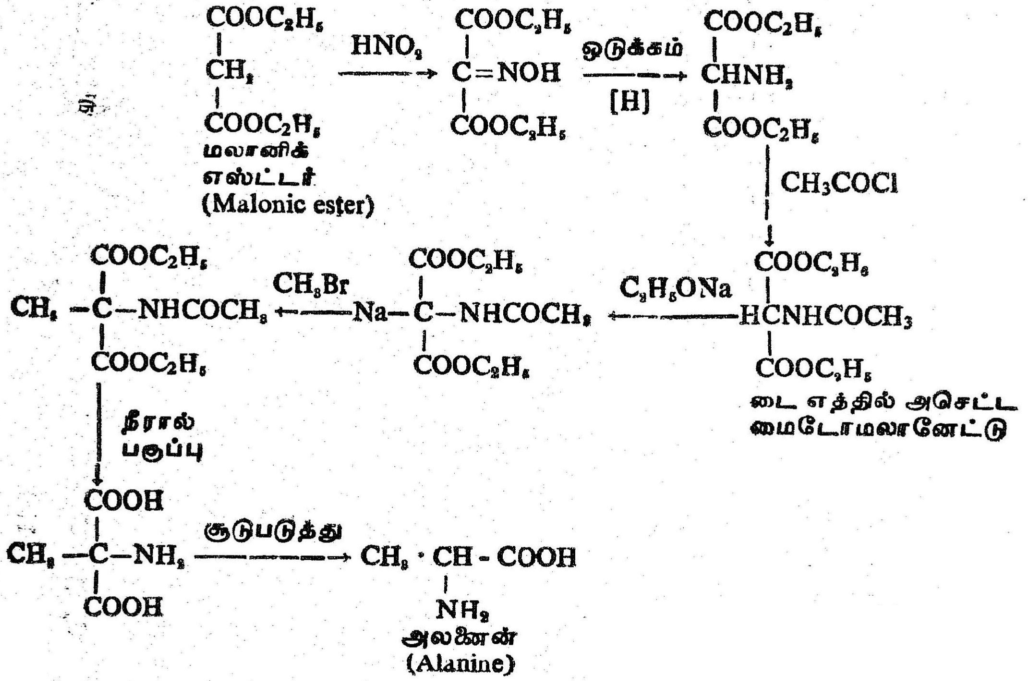
$$C_6H_5CH_2CHO + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH{=}NH + H_2O$$

$$\downarrow HCN$$

$$C_6H_5CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H{-}COOH \xleftarrow[\text{பகுப்பு}]{\text{நீராற்}} C_6H_5CH_2CH(NH_2)CN$$

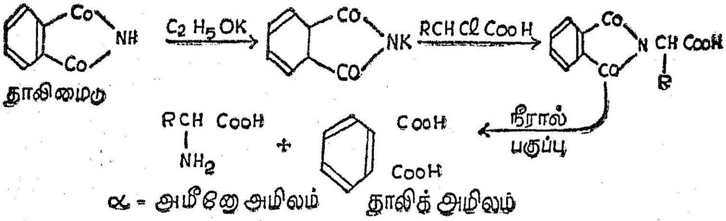
(iii) மலானிக் எஸ்ட்டரிலிருந்து அமீனே அமிலம்

இம் முறையால் அலனைல் அல்லது ∝-அமீனே புரொப்பியானிக் அமிலத்தைத் தயாரிப்பது எப்படி என்பது கீழே விளக்கப்பட்டிருக்கிறது.



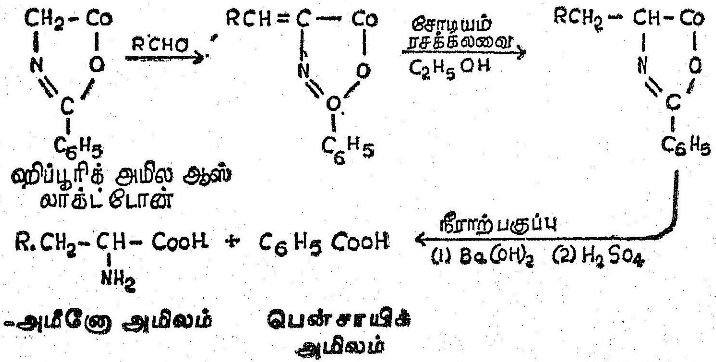
(iv) தாலிமைடுவிலிருந்து அமீனோ அமிலம்

இதை காப்ரியல் தொகுப்பு (Gabriel's synthesis) என்று கூறுவதுண்டு. இம்முறையின் சிறப்பு தாலிக் அமிலத்தைத் திரும்பவும் பெறலாம். இதை அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து தாலிமைடுவை பெற்று தொகுப்புக்கு மறுபடியும் பயன் படுத்தலாம். முதலில் தாலிமைடுவை பொட்டாசியம் ஈத்தாக்சைடுவுடன் வினைபுரிவித்துப் பொட்டாசியம் பதிலீடு செய்யப்பட்ட தாலிமைடுவைப் பெற வேண்டும். இதை α-குளோரோ அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்து α-அமீனோ அமிலம் பெறப்படுகிறது.



(v) ஆஸ்லாக்ட்டோனிலிருந்து அமீனோ அமிலம்

ஹிப்பூரிக் அமிலத்தின் ஆஸ்லாக்ட்டோனை (azlactone of hippuric acid) ஆல்டிஹைடுவுடன் வினை புரியச் செய்து கிடைத்த வினை பொருளை ஒடுக்கிப் பிறகு நீராற் பகுத்து α-அமீனோ அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது.



(vi) கீட்டோ அமிலத்திலிருந்து அமீனோ அமிலம்

இதை நூப் முறை (Knoop method) என்று கூறுவதுண்டு. இம்முறையில் கீட்டோ அமிலம் அமோனியாவுடன் வினை புரிந்து இமினோ (imino) சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இமினோ சேர்மத்தை வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஒடுக்கினால் அமீனோ அமிலம் கிடைக்கிறது. பிராணிகளின் உறுப்புகளில் இம்மாதிரியான வினையால் அமீனோ அமிலம் தொகுக்கப் படலாம் எனக் கருதப்படுகிறது.

$$R{-}CO{-}COOH + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{இமினோ அமிலம்}}{\underset{NH}{\overset{}{RC}\!\!\overset{}{\|}}{-}COOH}$$

$$\xrightarrow[\text{ஒடுக்கம்}]{[H]} \underset{\alpha\text{-அமினோ அமிலம்}}{\underset{NH_2}{R.CH}COOH}$$

அமினோ அமிலங்களின் பொதுப் பண்புகள்

அமினோ அமிலங்களில் இரு வினைத் தொகுதிகள் இருக்கின்றன. ஒன்று அமினோ தொகுதி, மற்றொன்று கார்பாக்சி தொகுதி. மூலக்கூறினுள்ளேயே அமிலத் தொகுதியும் அமினோ தொகுதியும் ஒன்றுக்கொன்று வினைபுரிந்து உள் உப்பாகவே இருக்கிறது.

(i) ஸ்விட்டர் அயனி (Zwitter ion)

கார்பாக்சி தொகுதி ஹைட்ரஜன் அயனியை விடுவிக்கத் தயாராக விருக்கிறது. அதே சமயத்தில் அமினோ தொகுதி ஹைட்ரஜன் அயனியை (புரோட்டான்) ஏற்கத் தயாராக விருக்கிறது. ஆகையால் அமினோ அமில மூலக்கூறு முனைவு கொண்டதாக (polar) விருக்கிறது. இதுவே அமினோ அமில படிகங்களின் அதிக உருகு நிலைக்கும், கரிம கரைப்பான்களில் குறைவாகக் கரையும் பண்புக்கும் காரணமாகும். அமினோ தொகுதிக்கும், கார்பாக்சி தொகுதிக்குமுள்ள இடையீட்டால் (interaction) புரோட்டான் கார்பாக்சி தொகுதியிலிருந்து அமினோ தொகுதிக்கு இடமாற்றம் அடைந்துள்ளது. ஆனால் எதிர்மின் அயனியும், நேர் மின் அயனியும் இடமாற்றம் அடைய வில்லை. இம்மாதிரியான உள்உப்புவை (internal salt) ஸ்விட்டர் அயனி, அல்லது இரட்டை முனைவு அயனி (dipolar ion) என்று கூறுவது வழக்கம்.

$$H_2\ddot{N} - CH_2 - COOH \rightleftharpoons \overset{\oplus}{H\ddot{N}_2}(H) - CH_2 - COO^-$$

(ii) *மின்சுமை மாய் நிலை* (Isoelectric point)

அமினோ அமிலத்தின் ஸ்விட்டர் அயனி ஈரியல்புள்ளது. (amphoteric) புரோட்டானை விட்டு விடவும் செய்யும். ஏற்கவும் செய்யவும். நீருடன் கலந்தால் கிளைசின் புரோட்டானை விடுகிறது. கனிம அமிலத்தைக் கலந்தால் புரோட்டானை எடுத்துக் கொண்டு நேர்மின் அயனியாகிவிடுகிறது. இதிலிருந்து கரைசலில்

$$N\overset{\oplus}{H_3}\,CH_2\,COO^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons [NH_2\,CH_2\,COO]^{\ominus} + H_3O^{+}$$

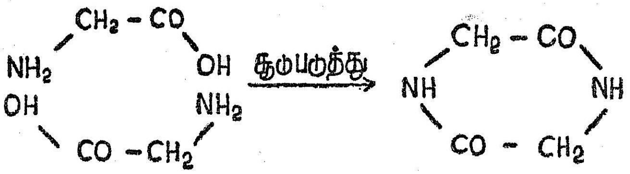
$$N\overset{\oplus}{H_3}\,CH_2\,COO^{\ominus} + H_3O^{\oplus} \xrightarrow{\text{அமிலம்}} NH_3\,CH_2\,CDOH^{\oplus} + H_2O$$

கரைப்பானின் ph மதிப்புக்கு தகுந்தவாறு, அமினோ அமிலம் நேர்மின் அயனியாகவோ மாறுகிறது என்பது தெளிவு. மின் சுமை மாய் நிலை என்பது குறிப்பிட்ட pH மதிப்பாகும். இந்த pH மதிப்பில் அமினோ அமிலம், நேர்மின் அயனியாகவும், எதிர் மின் அயனியாகவும் மாறும் இயல்பினை சமமாக கொண்டிருப்பதால் அதன் மின் சுமை பூஜ்யம் என எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

மானோ அமினோ மானோ கார்பாக்சில் அமிலங்களின் மின் சுமை மாய் நிலை சுமார் ஆகும். மானோ அமினோ டை கார்பாக்சில் அமிலங்களுக்கு இம் மதிப்பு 6க்கு கீழும், டை அமினோ மானோ கார் பாக்சில் அமிலங்களுக்கு இம் மதிப்பு 6க்கு மேலுமாக விருக்கிறது.

(iii) *உள்டை அமைடு விளைதல்*

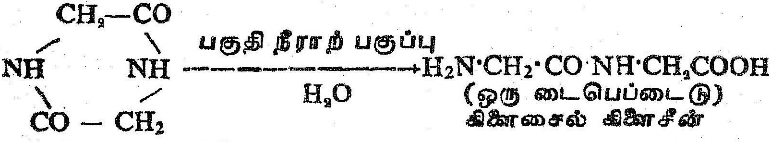
α – அமினோ அமிலங்களை சூடுபடுத்தினால், நீர் நீக்கப்பட்டு வளைய அமைடு விளைகிறது. இந்த வளைய அமைடுவின் பெயர் *'டைகீட்டோ பிப்ரசைன்'* (Diketo piperazine). அமினோ அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்களை சூடு செய்தால் ஆல்கஹால் நீக்கப்பட்டு டைகிட்டோ பிப்பரசைன் கிடைக்கிறது.



கிளைசீன்

கிளைசீன் நீரிலி
அல்லது
2, 5-டை கீட்டோ பிப்பரசைன்

டைகீட்டோ பிப்பரசைனை நீரால் பகுத்தால் அமினோ அமிலம் திரும்பக் கிடைக்கும். பகுதி நீராற் பகுப்புக்கு உட்படுத்தினால் டைபெப்டைடுவைத் (dipeptide) தருகிறது.



2,5- டைகிட்டோ
பிப்பரசைன்

(ஒரு டைபெப்டைடு)
கிளைசைல் கிளைசீன்

(iv) *அமினோ அமிலத்தின் அமின் தொகுதி வினைகள்*

(அ) அமினோ அமிலங்கள் அமிலத்துடன் உப்பைத் தருகின்றன.

$$H_2N-CH_2-COOH + HCl \longrightarrow [H_3N-CH_2\ COOH]^{\oplus}\ Cl^{\ominus}$$

கிளைசீன் — கிளைசீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு

(ஆ) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நைட்ரஜன் வாயுவை வெளிவிடுகிறது. நைட்ரஜனின் அளவிலிருந்து அமினோ அமிலத்தின் அளவை நிர்ணயிக்கலாம். இம்முறைக்கு

$$H_3N\cdot CH_2\cdot COOH + HNO_2 \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + N_2\uparrow + H_2O$$

கிளைசின் — கிளைக்காலிக் அமிலம்.

வான் சிலைக் முறை (Van slyke method) எனப் பெயர்

(இ) அமில குளோரைடு அல்லது அமில நீரிலியை, அமினோ அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் அமினோ தொகுதி அமைடுவாக மாறுகிறது. பென்சாயில் குளோரைடு.

$$(CH_3\ CO)_2O + H_2N\ CH_2\ COOH \longrightarrow CH_3CO\ NH\ CH_2\ COOH + CH_3\ COOH$$

அசெட்டைல் கிளைசீன்

வும் இம்மாதிரி அமைடுவைத் தருகிறது. நாம் சோடியம் பென்சோவேட்டை (sodium benzoate) உட்கொண்டால் சிறிது நேரங் கழித்து சிறு நீரில் பென்சாயில் கிளைசீனாக (hippuric acid) வெளி வருவதிலிருந்து, அமிலத்தை வெளித்தள்ள இம் முறையை உடல் உறுப்புகள் கையாளுகின்றன என்பது தெளிவாகிறது.

(ஈ) *சாரன்சன் ஃபார்மால் தரம்பார்த்தல்* (Sorenson's formol titration) :-

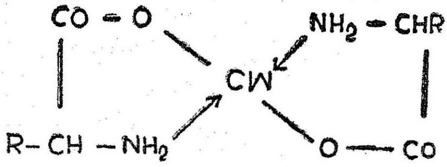
அமினோ அமிலம் ஃபார்மல் டிஹைடுவுடன் வினைபுரியும் பொழுது அமினோ தொகுதி ஒடுக்கப்பட்டு விடுகிறது. எஞ்சியிருக்கும் அமிலத் தொகுதியை அளவறி காரக்கரைசலுடன் தரம் பார்க்கலாம். ஃபினால்ஃப்தாலின் நிறங்காட்டியாக பயன்படுகிறது.

(v) *அமினோ அமிலத்தின் கார்பாக்சி தொகுதியின் வினைகள்*

(அ) காரத்துடன் உப்பை விளைவிக்கிறது :-

$$NH_2CH_2COOH + NaOH \longrightarrow NH_2CH_2\ COONa + H_2O$$

புதிதாக தயாரித்த கூப்ரிக் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் அமினோ அமிலம் வினைபுரிந்து கருநீல காப்பர்—அமோனியம் உப்புவைத் தருகிறது. நிறத்திற்குக் காரணம் அமினோ தொகுதியின் ஈதல் பிணைப்பே (Coordination) ஆகும்.



(ஆ) கார்பாக்சி தொகுதியின் நீக்கம் :-

அமினோ அமிலத்தை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தால், கார்பாக்சி தொகுதி நீக்கப் படுகிறது. இதே வினை புரதம் பாக்டீரியாவால் அழுகிப்போய் கெடும்பொழுதும் உண்டாகிறது. மந்தக் கரைப்பானில் அமினோ அமிலத்தை சூடுபடுத்தினாலும் இவ்வினை ஏற்படுகிறது. உடலுக்கு ஒத்துக்கொள்ளாத புரதத்தை உட்கொள்ளும் பொழுதும் கார்பாக்சி தொகுதி நீக்கப்பட்டு ஹிஸ்டமின் (histamine) என்ற அமின் உடலில் தோன்றி அலர்ஜியை (allergy) கொடுக்கிறது.

$$NH_2 - CH_2 - COOH + Ba(OH)_2 \longrightarrow CH_3NH_2 + BaCO_3 + H_2O$$

(இ) அமினோ அமிலம் ஆல்கஹாலுடன் எஸ்ட்டரை விளைவிக்கிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு முன்னிலையில் இவ்வினை விரைவாக நடைபெறுகிறது. இம்முறைக்கு ஃபிஷ்ஷர் முறை (Fischer's method) எனப்பெயர். ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் நிகழும்பொழுது எஸ்டரின் ஹைட்ரோ குளோரைடு விளைகிறது. இதை எஸ்டராக மாற்ற சில்வர் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் (AgOH) வினைபுரியச் செய்ய வேண்டும்.

$$\begin{array}{l} R-CH-COOH \\ \quad\;| \\ \quad NH_2 \end{array} + C_2H_5OH \xrightarrow{HCl} \left[\begin{array}{l} RCH\ COO\ C_2H_5 \\ \quad | \\ NH_3 \end{array} \right]^{\oplus} Cl^{\ominus}$$

எஸ்ட்டர் ஹைட்ரோ குளோரைடு

(ஈ) அமைடு விளைதல்

அமினோ அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்கள் அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து அமைடுகளை கொடுக்கிறது. இந்த அமைடுகள் காரத்தன்மையுடையவையாதலால் வளி மண்டலத்திலிருந்து CO_2 வை உறிஞ்சுகின்றன.

$$\begin{array}{l} CH_2\ COOC_2H_5 \\ | \\ NH_2 \end{array} + NH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CONH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array} + C_2H_5OH$$

கிளைசீன் அமைடு

(2) அமினோ அமிலத்தின் ஒடுக்கம்

அமினோ அமிலங்களை லித்தியம், அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவால் ஒடுக்கினால் கார்பாக்சி தொகுதி ஆல்கஹால் தொகுதியாக மாறுகிறது.

$$\begin{array}{l} R-CH-COOH \\ \quad\;| \\ \quad NH_2 \end{array} \xrightarrow[\text{ஒடுக்கம்}]{Li\,Al\,H_4} \begin{array}{l} R-CH \cdot CH_2\,OH \\ \quad\;| \\ \quad NH_2 \end{array}$$

19-5 (a). சில முக்கிய அமினோ அமிலங்கள்

(i) கிளைசீன் (Glycine), $\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ NH_2 \end{array}$

பென்சாயில் கிளைசீனாக (hippuric acid) குதிரையின் சிறு நீரிலும், தாவரங்களைத் தின்று வாழும் பிராணிகளின் சிறு நீரிலும்,

காணப்படுகிறது. கிளைசீன் ஒரு படிக திண்மம். உருகுநிலை 236°C நீரில் கரையும். இனிப்பு ருசியுடையது. உடலினுள்ளிருந்து விஷப் பொருள்களை வெளித்தள்ள இவ்வமிலம் உடலுறுப்புகளால் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(ii) *அலனைன்* (Alanine),

$$CH_3\,\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}H}\cdot COOH$$

பட்டில் சுமார் 21% அலனைன் இருக்கிறது. இது ஒளியை வலஞ் சுழற்றும் தன்மையது. சுமார் 297°Cல் சிதைகிறது. நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து லாக்ட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. மலானிக் எஸ்ட்டரிலிருந்து தொகுக்கும் முறையை பார்க்க.

(iii) *நார்லியூசைன்* (Norleucine) $CH_3\,(CH_2)_3\,\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}H}-COOH$

இவ்வமினோ அமிலம் அனேக புரதங்களில் காணப்படுகிறது. இதன் உருகுநிலை 301°C. உருகும் பொழுதே சிதைகிறது.

(iv) *லியூசைன்* (Leucine)

$$(CH_3)_2\,CH\cdot CH_2\,\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}H}\cdot COOH$$

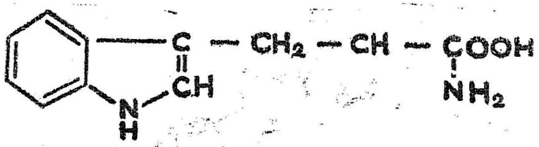
α-அமினோ-ஐசோ காப்ராயிக் அமிலம் அல்லது லியூசைன் பாங்கிரியாஸ் (pancreas), கசீன் (casein), ஹிமோகுளோபின் (haemoglobin), கம்பளி ரோமம் முதலியவைகளில் காணப்படுகிறது. இன்சுலினில் 30% இருக்கிறதெனத் தெரிகிறது. இதனுடைய உருகுநிலை 270°C; தகடுகளாகப் படிகிறது. நீரில் சொர்ப்பமாக கரையும்; வளி மண்டல ஆக்சிஜனுல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு ஐசோ வாலரிக் அமிலம், கார்பன் டை ஆக்சைடு, ஆமோனியா மூன்றையும் தருகிறது.

(v) *ஐசோ லியூசைன்* (Isoleucine)

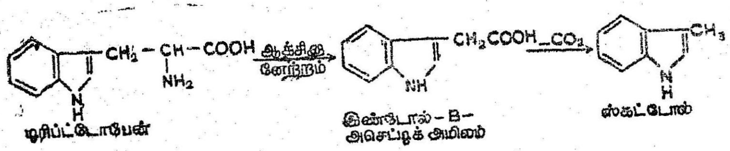
$$CH_3\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}\cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}H}\cdot COOH$$

இது லியூசைனின் ஐசோமர் ஆகும்.

(vi) டிரிப்ட்டோபேன் (Tryptophan)



β-இண்டோல்-α-அமினோ புரொப்பியானிக் அமிலம் அல்லது டிரிப்ட்டோபேன் அனேக புரதப் பொருள்களில் காணப்படுகிறது. ஆனால் ஜெலடின் (gelatin), சீயன் (zein) என்ற இரு புரதப் பொருள்களிலும் காணப்படுவதில்லை. 289°Cல் உருகும் பொழுது சிதைகிறது. புரதம் அழுகி கெடும் பொழுது டிரிப்டோபேன் β-மெத்தில் இண்டோல் ஆக மாறுகிறது. இதுவே மலத்தின் துர்நாற்றத்திற்கு காரணமாகும். β-மெத்தில் இண்டோலின் பெயர் ஸ்கட்டோல் (skatole).



(β-indole-α-aminopropionic acid)

19-6- புரதங்கள் (Proteins)

புரதங்கள் சிக்கலுள்ள நைட்ரஜன் சேர்மங்களாகும். அவைகளின் மூலக்கூறு எடை எண் அதிகம். பிராணிகளின் திசுக்களிலும், தாவரங்களின் செல்களிலும் காணப்படுகிறது. புரொடொபிளாசம் (protoplasm) பெரும்பாலும் புரதமே. மனித உடம்பில் சுமார் 65% நீரும், 15% புரதமும் இருக்கிறது. பிராணிகள் புரதமின்றி வாழமுடியாது தாவரங்கள் புரதங்களை கனிமப் பொருள்களிலிருந்து தொகுக்கிறது. இதை பிராணிகள் செய்ய முடியாது. ஆகையால் பிராணிகள் யாவும் புரதத்திற்கு தாவரங்களை எதிர்பார்க்கின்றன. தாவரங்கள் புரதத்தை சேகரித்து வைத்துக் கொள்ளும். பிராணிகள் உயிருள்ள திசுக்களில் மாத்திரமே புரதங்களை உடையவை. மற்றபடி சேகரித்துவைக்க முடியாது. பிராணிகள் தாவர புரதத்தை உட்கொண்டு, வயிற்றிலும் குடலிலுமுள்ள என்சைம்களால் (enzymes) பகுத்து, அமினோ அமிலமாக மாற்றுகிறது. இவ்வமினோ அமிலங்கள்

பிராணிகளின் உடலுறுப்புகளால், புரோட்டீனுகவும், ஹார்மோனுகவும் (harmone), பித்த நீராகவும், என்சைம்களாகவும், மாற்றப்படுகின்றன. வினைகளின் பொழுது வெளி வரும் அமோனியா சிறு நீர் வழியாக யூரியாவாக வெளித்தள்ளப்படுகிறது. சாதாரணமாக நாம் உட் கொள்ளும் சில பொருள்களிலுள்ள புரதத்தின் சதவிகிதம் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

மூலப்பொருள்	புரதம்%	மூலப்பொருள்	புரதம்%
பசும்பால்	3	கடலை	29
பாலாடை	33	மாட்டுக்கறி (சமைத்த)	26
முட்டை வெள்ளை	13	வெள்ளை ரொட்டி	7
முட்டை மஞ்சள்	16	வாழை	1·5
சோளம்	10	கோதுமை	14
		பட்டாணி	21

அவைகளில் கார்பன், ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன், சல்ஃபர் முதலிய தனிமங்கள் உண்டு. சிலவற்றில் பாஸ்பரஸ், இரும்பு, காப்பர், அயோடின் முதலிய தனிமங்களும் உள. சில தனிமங்களின் சதவிகிதம் அனேக புரதங்களில் ஒரே மாதிரியாக இருப்பதாகக் காணலாம்.

கார்பன்—50-55% ஆக்சிஜன் 19-24%

ஹைட்ரஜன்—6·5-7·3% நைட்ரஜன் 15-19%

சல்ஃபர் 0·3—2·4%

ஸ்டார்ச்சுக்கும், செல்லுலோசுக்கும் குளுக்கோஸ் கட்டும் செங்கல்லாகவிருப்பது போல், புரதமூலக்கூறுக்கு கட்டுங்கற்கள் α.அமினோ அமிலங்கள். அமினோ அமிலங்கள் யாவற்றையும் பிணைத்திருக்கும் முறைக்கு பெப்டைடு பிணைப்பு முறை (peptide linkage) எனப் பெயர். இவை அமைடு (—CO—NH—) களாகும். பெப்டைடு பிணைப்பு, அமிலம், காரம் அல்லது புரதம் பகுக்கும் என்சைம், முன்னிலையில், நீரால் பகுக்கப்படுகிறது. நீரால் பகுத்தலின் விளைவு அமினோ அமிலங்களாகும்.

புரத வகைகள்

பௌதிக, வேதிப்பண்புகளின் அடிப்படையில் புரதங்களை மூன்று வகைகளாக பிரிக்கலாம். அவையாவன (a) எளிய புரதம்

(simple proteins) இவைகளை நீரால் பகுத்தால் ∝-அமினோ அமிலங்கள் மாத்திரமே கிடைக்கும். (b) கான்ஜூகேட்டெட் புரதம் (conjugated protein). இவைகளில் அமினோ அமிலங்களுடன் பாஸ்பரஸ், கார்போஹைட்ரேட்டு, நூக்ளியிக் அமிலம் (nucleic acid) முதலியவை பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. புரதமில்லாத தொகுதியை புராஸ்த்தடிக் தொகுதி (prosthetic group) என்பர். (c) வழிப் புரதங்கள் (derived proteins). இவை இயற்கையில் கிடைக்கும் புரதங்களின் சிதைவால் கிடைக்கும் புரதங்கள்.

(a) *எளிய புரதம்* (Simple proteins)

(i) புரோட்டமின் (protamine). இது மீனின் புரதமாகும். ஆர்ஜினைன், ஹிஸ்ட்டிடின் போன்ற டை அமினோ அமிலங்களைத் தன்னிடத்தே உடையது. தாவரங்களில் இப்புரதம் காணப்படுவதில்லை (ii) ஹிஸ்ட்டோன் (histone): ஹிமோகுளோபினில் உள்ள குளோபின் என்ற புரதமும், தைமஸ் சுரப்பியிலுள்ள ஹிஸ்ட்டோனும் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. புரொட்டாமீனும் ஹிஸ்ட்டோனும் நீரில் கரையும் தன்மையையுடையவை. (iii) கிளாபுலின் (globulin): இப்புரதம் பிராணிகளிடேயும் காணப்படுகிறது. தாவரங்களிலும் காணப்படுகிறது. முட்டையிலிருக்கும் ஓவோ கிளாபுலினும், தசையிலிருக்கும் மயோசினும் இவ்வகையை சேர்ந்தவை. (iv) அல்புமின் (albumin): முட்டை வெள்ளையின் ஓவோ அல்புமின், பாலிலுள்ள லாக்ட்டல்புமின், கோதுமையிலுள்ள லியூகோசின் முதலியவை இவ்வகையை சேர்ந்தவை. (v) குளுட்டலின் (glutelin): தாவர புரதங்கள் இப்பிரிவைச் சேர்ந்தவையாகும். உதாரணமாக கோதுமையின் குளுட்டனின், சோளத்தின் குளுட்டனின், அரிசியின் ஓரிசனின் (oryzenin). (vi) கிளையாடின் (gliadin) அல்லது புரோலமின் (prolamine): தானிய விதைகளிலிருந்து கிடைக்கும் குளுட்டனின் கூறுகள் இப்பிரிவைச் சேர்ந்தவை (vii) ஸ்கிளிரோ புரொட்டீன் scleroprotein): இதன் மற்றொரு பெயர் அல்புமினொய்டு (albuminoid) பிராணிகளிடம் மாத்திரமே காணப்படும் புரதவகையாகும். ரோமம், நகம், கொம்பு, இறகு முதலியவைகளிலிருக்கும் கெரட்டீன் (keratin) என்ற புரதமும், தோல், ஜெலட்டின், பட்டிலிருக்கும் கொல்லாஜென் என்ற புரதம் இப்பிரிவைச் சேர்ந்தவை.

(b) *இணை புரதம்* (Conjugated proteins)

(i) குரோமோபுரதம் (chromoprotein). இரத்தத்திலுள்ள ஹீமோ குளோபின் ஒரு குரோமோ புரதம். ஹீமோ குளோபின்

பிரிகையால் குளோபின் (globin) என்ற புரதத்தையும், பிர்ரோல் வழிப் பொருளையும் தருகிறது. குரோமோ புரதம் கருப்பு ரோமத்தில் காணப்படுகிறது. இவைகளில் இரும்பு, காப்பர், மெக்னீசியம், கோபால்ட்டு முதலியவை சேர்ந்திருப்பதைக் காணலாம். கண்ணிலுள்ள பர்பில் (purple) குரோமோ புரதத்தையுடையது. குரோமோ என்பதற்கும் நிறம் என்ற பொருளாகும்.

(ii) நூக்ளியோ புரதம் (Nucleo proteins) :- செல் உட்கருவிலுள்ள புரதம் இவ்வகையைச் சேர்ந்தது. வைரஸ் (virus) என்ற படிக புரதமும் இவ்வகையைச் சேர்ந்ததே. ஹிஸ்ட்டோன், புரொட்டமீன் என்ற புரதங்களுடன் நூக்ளியிக் அமிலம் சேர்ந்திருக்கும் சேர்மம் நூக்ளியோ புரதமாகும்.

(iii) பாஸ்போ புரதம் (Phospho proteins) :- இதில் பாஸ்பாரிக் அமிலம் சேர்ந்திருக்கிறது. பாலிலுள்ள கசீன் (casein) என்ற புரதமும், முட்டை யோக்கிலுள்ள வைட்டலின் (viteline) என்ற புரதமும் இப்பிரிவை சேர்ந்தவை.

(iv) கிளைக்கோ புரதம் (Glyco proteins) :- கார்போஹைட்ரேட் இப்புரதங்களில் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. எச்சலிலுள்ள மியூசின் (mucin), ஜெல்லி மீனின் புரதம் முதலியவை இப்பிரிவை சேர்ந்தவை.

(c) *வழிப் புரதங்கள்* (Derived proteins)

இயற்கை புரதங்களை என்சைம் உதவியால் நீரால் பகுத்தால் இவ்வகைப் புரதங்கள் கிடைக்கின்றன. வழிப் புரதங்களை தொகுத்தும் பெறலாம். புரொட்டியான் (protean), மெட்டா-புரொட்டீன், திரிந்த புரதம் (coagulated protein), புரொட்டியோஸ், பெப்ட்டோன், பெப்டைடு முதலியவை இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை.

பெப்டைடு (Peptide)

பெப்டைடு என்பது அமினோ அமிலங்களை பெப்டைடு பிணைப்பால் பிணைத்துக் கிடைத்த சேர்மமாகும். டைபெப்டைடுவில் (dipeptide) இரு அமினோ அமிலங்கள் உள. டிரை பெப்டைடுவில் மூன்று அமினோ அமிலங்கள் உள. பாலிபெப்டைடுவில் பல அமினோ அமிலங்கள் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும்.

$$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{RCH}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}NHCHR^{1}COOH$$

டை பெப்டைடு
(a dipeptide)

$$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{RCH}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}NHCNR^{1}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}NHCHR^{11}COOH$$

டிரை பெப்
டைடு
(a tripeptide)

பாலிபெப் டைடுவுக்கும், புரதத்திற்குமுள்ள வேறுபாடு மிகக் குறைவு. மூலக்கூறு எடை எண்ணை 10,000யை ஒரு எல்லையாக வைத்திருக்கின்றனர். 10,000க்கு மேல் மூலக்கூறு எடைஎண் இருந்தால் அதை புரதம் எனக் கூறுவது வழக்கம். கிராமிசிடின் (gramicidin), பெனிசிலின் (pencillin) முதலிய ஆன்ட்டிபயோடிக்குகள் (antibiotics) பெப்டைடுகள் அல்லது பெப்டைடு வழிப்பொருள்களாகும். செக்ரிடின் (Secretin) என்ற பான்க்கிரியாஸ் ஹார்மோனின் மூலக் கூறு எடை எண் 5000. இதுவும் ஒரு பாலி பெட்டைடுதான். ஆக்சிடாசின் (oxytocin) என்ற ஹார்மோன் பிட்யூட்டரி சுரப்பியில் காணப்படும் ஹார்மோன் ஆகும். இதை சுகப் பிரசவத்திற்கு பயன்படுத்துகிறார்கள். இதுவும் ஒரு பாலி பெப்டைடே. இதன் மூலக் கூறெடை எண் சுமார் 1000. இதை கார்னெல் பல்கலைக் கழகத்தைச் சேர்ந்த வின்சென்ட்டு விக்னாட் (Vincent du Vigneaud) என்பவர் தொகுத்து அதன் அமைப்பை உறுதிப் படுத்தினார். அவருக்கு நோபெல் பரிசு 1955ல் வழங்கப் பட்டது.

பெப்டைடுகளை தொகுக்க அனேக முறைகள் உண்டு. அதில் ஒன்று மாத்திரம் இங்கு விவரிக்கப்படும். ஒரு அமினோ அமிலத்தின் கார்பாக்சி தொகுதியை அமில குளோரைடுவாக மாற்றி மற்றொரு அமினோ அமிலத்தின் அமினோ தொகுதியுடன் வினை புரியச் செய்யப் படுகிறது. இதை செய்வதற்குமுன் முதல் அமினோ அமிலத்தின் அமினோ தொகுதியை காப்பாற்ற வேண்டும். இதை அசெட்டைல் அல்லது பென்சாயில் தொகுதியால் செய்யலாம். பெப்டைடுவை தொகுத்த பிறகு அசெட்டைல் அல்லது பென்சாயில் தொகுதியை நீக்க

வேண்டும். இம்மாதிரி நீக்கும்பொழுது பெப்டைடு பிணைப்பே அறுபடுவதும் உண்டு. இதைத் தடுக்க பல ஆய்வுகள் நடத்திய பிறகு எம். பெர்க்மன் (M. Bergmann) என்பவர் 1932 ஆம் ஆண்டில் கார்போ பென்சாக்சி குளோரைடுவால் $C_6H_5CH_2OCOCl$, பாதுகாக்கலாம் என கண்டுபிடித்தார். கார்போபென் சாக்சி குளோரைடு (carboben oxychloride) பென்சைல் ஆல்கஹாலும், பாஸ்ஜீனும், வினை புரிந்து கிடைக்கப் பெறுகிறது. முதல் அமிலத்தின் அமீனோ தொகுதியை கார்போ பென்சாக்சி தொகுதியால் பாதுகாத்துப் பிறகு அமிலத் தொகுதியை அமில குளோரைடுவாக மாற்றி, இரண்டாவது அமீனோ அமிலத்தின் அமீனோ தொகுதியுடன் வினை புரிந்திட செய்தல் வேண்டும். இதை தொடர்ந்து செய்து கொண்டே போனால் பாலிபெப்டைடு விளையும். விளைந்த பிறகு வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் கார்போ பென்சாக்சி தொகுதி டொலுவீனாகவும், கார்பன்டை ஆக்சைடுவாகவும் நீக்கப்படுகிறது. இவ்வொடுக்க வினையில் பெப்டைடு பிணைப்புகள் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

$$C_6H_5CH_2OH + COCl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2OCOCl + HCl$$

பென்சைல் ஆல்கஹால்   பாஸ்ஜீன்   கார்போ பென்சாக்சி குளோரைடு

$$C_6H_5CH_2OCOCl + \underset{\displaystyle NH_2}{CH_2}COONa + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2O{\cdot}CONHCH_2COONa$$

$$\xrightarrow{HCl} C_6H_5CH_2OCO \cdot NH \cdot CH_2COOH \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5CH_2OCO{\cdot}NH{\cdot}CH_2COCl$$

$$\xrightarrow{\underset{\displaystyle NH_2}{CH_3CH}COOH} C_6H_5CH_2OCONHCH_2CONH{\cdot}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}COOH$$

$$\xrightarrow[\text{வினைவேகமாற்றி}]{H_2} \underset{\displaystyle NH_2}{CH_2}{-}CO\,NH{\cdot}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}COOH + C_6H_5CH_3 + CO_2$$

கிளைசைல் அலனைன்   டொலுவீன்

பிட்யுட்ரி ஹார்மோனுன ACTH என்ற பாலிபெப்டைடுவை 39 அமினோ அமிலத்துடன் இம்முறையால் தொகுத்தார்கள்.

19-6 (a). புரதங்களின் பொதுப்பண்புகள்

குரோமோ புரதத்தைத் தவிர மற்ற புரதங்கள் நிறமற்றவை. புரதங்களை உப்பு கரைசலிலிருந்து பிரிக்கக் கூழ் பிரிப்பு (dialysis) முறை பயன்படுத்தப் படுகிறது. ஆல்கஹால், ஈதர், நீர் முதலியவைகளில் பெரும்பாலான புரதங்கள் கரையா. ஜெலடின், முட்டை அல்புமின் முதலியவை நீரில் கரையும் புரதங்கள் அனேக புரதங்கள் உப்புக் கரைசலில் கரைபவை. ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையவை. அதிலும் இடப்பக்கம் ஒளியை சுழற்றுபவை (laevorotatory). ஏனெனில் *d*-அமினோ அமிலங்கள் நமது உடம்பால் ஜீரணிக்கப்படுவதில்லை. புரதங்களை கூழ் கரைசலிலிருந்து அசெட்டிக் அமிலம் அல்லது சோடியம் குளோரைடுவால் தோய்த்து (coagulate) வீழ்படிவாக்கலாம். இத்தோய்தல் மீள் வினையல்ல. அசெட்டோன் அல்லது ஆல்கஹால் உதவியால் தோய்த்தால் புரதத்தை கூழ்க்கரைசலாக திருப்பிப் பெறலாம்.

(i) மூலக்கூறெடை எண்

புரதத்தின் மூலக்கூறு எடை எண் மிக அதிகம். சில புரதங்களின் மூலக்கூறு எடை எண் சரிவர தெரியவில்லை. கசீனின் (casein) மூலக்கூறெடை எண் சுமார் 16,000. சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தால் சாரன்சன் (Sorensen) என்பவர் முட்டை அல்புமின் மூலக்கூறெடை எண் சுமார் 43,000 என நிர்ணயித்தார். அல்ட்ரா சென்ட்ரி∴பியூஜ் முறையால் (ultracentrifuge method) படிதல் வேகத்திலிருந்து சிவெட்பர்க் (Svedberg) என்ற விஞ்ஞானி இன்சுலின் (Insulin) மூலக்கூறு எடை எண் 46,000, புகையிலையின் மொசாயிக் வைரஸ் உடைய மூலக்கூறு எடை எண் 40,000,000 என்று கண்டுபிடித்தார். விரவுதல் முறையும் (diffusion method) மூலக்கூறு எடை எண்ணை கண்டுபிடிக்க உதவுகிறது.

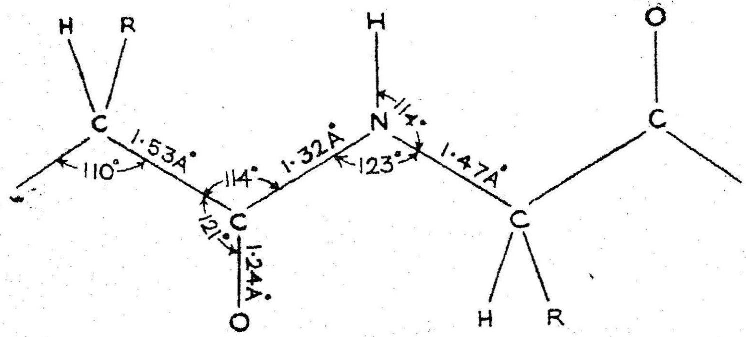
(ii) புரதத்தின் அமைப்பு

பட்டு, ரோமம், நகம் முதலியவைகளிலிருக்கும் புரதங்கள் நார் (fibre) அமைப்பிலிருக்கின்றன. இவை நீரில் கரையாதவை. இவைகளிலுள்ள மூலக்கூறுகள் நெடுக்கையிலிருக்கின்றன இவைகளின் அமைப்பை X- கதிர் ஆய்வினுல் கண்டறிந்த

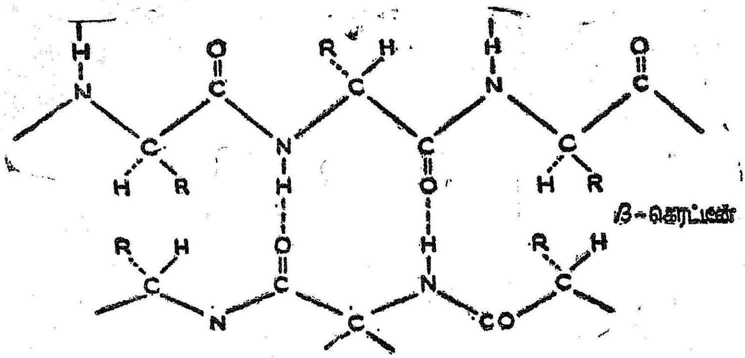
பிறகே பட்டுக்குச் சரியான பதிலீடு, செயற்கை பாலி அமைடு நார் பொருளான நைலான் (Nylon) என்று கண்டு பிடித்தார்கள்.

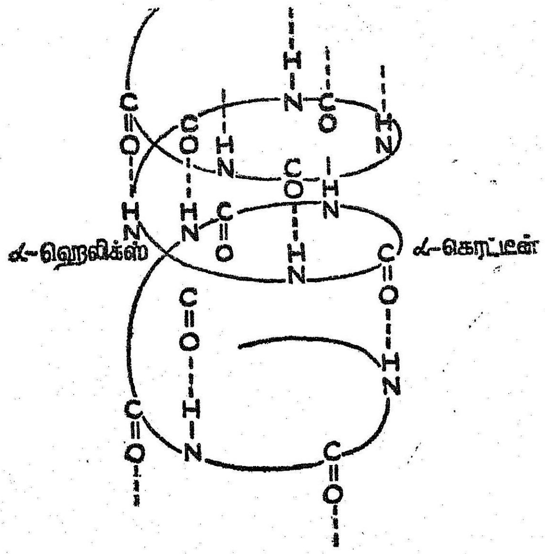
உட்கொள்ளக்கூடிய புரதங்கள் (முட்டை, பால், இறைச்சி) யாவும் குமிழி (globular) அமைப்பு புரதங்களென கூறப்படுகிறது. குமிழி அமைப்பு புரதங்களின் ஆய்வு புரத மூலக்கூறுவின் அமைப்பிற்கும், உடல் வளர்ச்சி, உயிர் முதலியவைகளுக்கும் சம்பந்தமிருக்கும் என கருதப்படுகிறது.

பட்டின் அமைப்பை X- கதிர் உதவியினுல் ஆய்ந்ததில் புரதத்தின் பிரதானமான அமினோ அமிலங்கள் கோணல் மாணலான முறையில் அமைக்கப்பட்டிருக்கிறதென்றும், ஒத்த பெப்டைடு பிணைப்புகள் சுமார் 7A° இடை தூரத்திற்கு ஒரு முறை திரும்புகிறதென்றும் கண்டுபிடித்தனர். இதிலுள்ள அமினோ அமிலங்கள் சிறியவை.



உரோமத்தை ஈரமாகவிருக்கும் பொழுது நீட்டலாம். உலர்ந்தவுடன் பழைய உருவத்தை அடைகிறது. X- கதிரால் இவ்விரண்டு நிலையையும் ஆராயும் பொழுது இரண்டின் அமைப்பும் வெவ்வேருக விருப்பதாக கண்டு பிடிக்கப்பட்டது. நீட்டியதை β- கெரட்டின் என்றும், நீட்டாமலிருக்கும் புரதத்தை α- கெரட்டின் என்றும் கூறுவதுண்டு. α- கெரட்டின் ஏறும் (helix) படியைப்போலுள்ள அமைப்பிலிருக்கிறது. NH தொகுதியும், கார்போனைல் தொகுதியும், ஹைட்ரஜன் பிணைப் பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. β- கெரட்டின் பள்ளமும் மேடுமுள்ள தட்டுப்போல் அமைக்கப்பட்டிருக்கிறது.





பெப்டைடு பிணைப்பு மாத்திரமே படத்தில் காட்டப் பட்டுள்ளது. புள்ளிக்கோடுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை காட்டுகின்றன.

α- கெரட்டின் நீரில் வைத்தால், நீர்மூலக்கூறுக்கும் அதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பிணைப்புக்கும் இடையீடு ஏற்படுவதால், NH தொகுதிக்கும் CO தொகுதிக்கும் இடையிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு, பிரிந்து விடுகிறது. ஆகையால் சுலபமாக புரதத்தை நீட்டலாம். இதுவே β- கெரட்டின் அமைப்பு.

உலர்ந்தவுடன் NH க்கும் CO க்கும் நடுவில் மீண்டும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு தோன்றி ∝-கெரட்டின் ஹெலிக்ஸ் அமைப்பு வந்து விடுகிறது.

டிஆக்சிரிபோ நூக்ளியிக் அமிலமும் (DNA) (deoxyribonucleic acid), ரிபோ நூக்ளியிக் அமிலமும் (RNA) (ribonucleic acid) இம்மாதிரி ஹெலிக்ஸ் அமைப்பையே பெற்றிருப்பதாக தெரிகிறது.

புரத அமைப்பு மாற்றம் (Protein denaturation)

வெப்பம், ஒளி, ஒலியினும் வேகமான அதிர்வு (ultrasonic vibration), யூரியா, ஆல்கஹால், அசெட்டோன், டெட்டர்ஜன்ட் (detergent) போன்றவை புரதத்துடன் வினை புரிந்து அமைப்பு மாற்றத்தைக் கொடுக்கின்றன. முட்டை வெள்ளையை சூடுபடுத்தினால் இம்மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இம்மாற்றம் மீளா மாற்றமாகும். கடினமான முட்டை வெள்ளையை திரும்பியும் பழைய நிலைக்கு கொண்டு வர முடியாது. என்சைம்களை சூடுபடுத்தினால் அதன் வினைத்திறன் குறைந்து மறைந்து போவதற்கு காரணம் இந்த அமைப்பு மாற்றமேயாகும். சில சமயங்கள் இவ்வமைப்பு மாற்றத்தால் புரதத்தின் வினைத்திறன் அதிகமாவதும் உண்டு.

19-6 (b) *புரதத்தின் வினைகள்*

(i) *பையூரெட் வினை* (Buiret reaction)

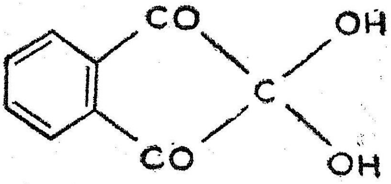
புரதக்கரைசலில் அதிக அளவு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை சேர்த்து காரமாக்கி, நீர்த்த காப்பர் சல்ஃபேட்டு கரைசலில் சில துளிகளை சேர்த்தால் ஊதாநிறம் கிடைக்கும். —NH—CO— தொகுதிகளில் குறைந்தது இரண்டு இருப்பின் இச்சோதனையில் ஊதாநிறம் கிடைக்கிறது. ஒரு —NH—CO— தொகுதியிலிருந்தால் கிடைக்காது. தனி அமினோ அமிலமும் இச்சோதனையைக் கொடுக்காது.

(ii) *மில்லான் வினை* (Millon's reaction)

மெர்குரஸ், மெர்குரிக் நைட்ரேட்டுகளின் நீர்க்கரைசலில் சிறிதுளவு நைட்ரிக் அமிலம் கலந்திருப்பதற்கு மில்லான் வினைபொருள் (Millon's reagent) எனப் பெயர். டைரோசின் (tyrosine) என்ற அமினோ அமிலத்தையுடைய புரதங்களை இவ்வினைபொருளுடன் கலந்தால் சிகப்பு நிறத்தையாவது, சிகப்பு வீழ்படிவையாவது பெறலாம். ஃபினால் தொகுதிக்குரிய சோதனையாதலால், ஹைலட்டின் போன்ற ஃபினால் தொகுதியில்லாத புரதங்கள் இச்சோதனையைக் கொடுப்பதில்லை.

(iii) *நின்ஹைட்ரின் வினை* (Ninhydrin reaction) :-

α-அமினோ அமிலங்கள் அல்லது புரதங்கள் அல்லது புரதங்களின் சிதைந்த பொருள்கள் இவ்வினையை கொடுக்கிறது. இவ்வினைக்கு வேண்டியது தனியாகவுள்ள கார்பாக்சி தொகுதியும், அமினோ தொகுதியும் ஆகும். எடுத்துக்கொண்ட பொருளுடன் நின்ஹைட்ரினைச் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் நீல நிறம் கிடைக்கிறது. அமோனியம் உப்புக்களும், சில அமின்களும் இவ்வினையை கொடுப்பதால் இச்சோதனை சிறந்ததாக கருத முடியாது.



டிரைகீட்டோ ஹைட்ரின் டீன் ஹைட்ரேட்டு அல்லது ஹைட்ரின் (Triketo hydrindene hydrate)

(iv) *சான்த்தோ புரோட்டியிக் வினை* (Xanthoproteic reaction)

அரோமேட்டிக் தொகுதியையுடைய புரதத்திற்கு இது ஒரு நல்ல சோதனையாகும். மற்ற புரதங்கள் இவ்வினையை கொடுப்பதில்லை. புரதக் கரைசலுடன் மிகச் சிறிய அளவு அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலத்தைக் கலந்து வெப்பப்படுத்தினால் மஞ்சள் நிறம் கிடைக்கிறது. அமோனியாவை சிறிதளவு சேர்த்தால் ஆரஞ்சு நிறமாக மாறுகிறது. அடர் நைட்ரிக் அமிலம் தோலில் பட்டவுடனே மஞ்சள் நிறமாவதற்கு காரணம் இதுவே.

(v) *மோலிஷ் வினை* (Molisch's reaction)

இவ்வினை கார்போஹைட்ரேட்டையுடைய புரதத்திற்கானதாகும். சோதனைக் குழாயில் புரதக் கரைசலை எடுத்துக் கொண்டு α-நாப்தாலின் (α-naphthol) ஆல்கஹால் கரைசலை சேர்த்துக் குலுக்கிய பிறகு மெதுவாக சோதனைக் குழாயின் சுவரின் வழியாக அடர் சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்க வேண்டும். அடர் சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்துடன் கலக்கும் சந்திப்பில் ஊதா நிறம் தோன்றுகிறது. இந்நிறம் கார்போ ஹைட்ரேட்டு விலிருந்து விளைந்த ஃபர்ஃபூராலு (furfural) வுக்குரியதாக விருக்கலாம்.

(vi) லெட்சல்ஃபைடு வினை (Lead sulphide reaction)

இச்சோதனையை சல்ஃபரையுடைய, சிஸ்ட்டைன் (cystine), சிஸ்ட்டெயின் (cysteine) போன்ற புரதங்கள் கொடுக்கின்றன. புரதக் கரைசலை, சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன், லெட் அசெட்டேட்டு கரைசலுடனும், சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்தால் கருப்பு வீழ்படிவான லெட் சல்ஃபைடு (lead sulphide) வீழ்படிவாகிறது.

(vii) ஹெல்லர் வளைய சோதனை (Heller's ring test) :—

புரதக் கரைசலை சோதனைக்குழாயில் எடுத்துக் கொண்டு அதற்குக்கீழ் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தைக் குழாயின் சுவர் வழியாக ஊற்றி சேர்த்தால் திரிந்த புரதம் வெள்ளையாக இரு அடுக்குகளின் சந்திப்பில் தோன்றுகிறது. இச் சோதனை சிறுநீரிலுள்ள அல்புமின் (albumin) கண்டுபிடிக்க பயன்படுகிறது.

(viii) திரிதல் சோதனை (Coagulation test) :—

புரதக் கரைசலுடன் அசெட்டிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் புரதம் திரிந்து வீழ்படிவாகிறது. புரதம் மிகச் சிறிய அளவிலேயிருந்தால் இச் சோதனை பயன்படாது,

19-6 (c) *புரதத்தை நீராற் பகுத்தலும் அமினோ அமிலத்தைப் பிரித்தலும்*

புரதத்திலிருந்து அமினோ அமிலத்தைப் பெற புரதம் நீரால் பகுக்கப்படுகிறது. நீராற் பகுக்கப் பயன்படும் கரணிகள்: அமிலங்கள், காரங்கள், என் சைம்கள். நீராற் பகுப்பின் போது அமோனியா வெளிவிடப்படுகிறது.

20% HCl அல்லது 25% H_2SO_4 அமில நீராற் பகுப்புக்கு பயன் படுத்தப்படுகிறது. நீராற் பகுப்பு முடிவடைய 6 மணியிலிருந்து 24 மணிவரையிலாகிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுவை காரத்தினால் உண்டாகும் நீராற் பகுப்புக்கு பயன்படுத்தப்படுகிறது. இப்பகுப்பினால் விளையும் அமினோ அமிலங்கள் இடம் வலம்புரி சமநிலை (racemisation)யாகிறது. ஆகையால் காரங்களை நீராற் பகுப்புக்கு பயன்படுத்துவதில்லை. என்சைம்களின் நீராற் பகுப்பு மெதுவானது; முழுமை பெற்றதல்ல.

இரப்பையிலிருக்கும் பெப்சின் (pepsin) புரதத்தை பாலிபெப்டைடுவாக மாற்றுகிறது. பாலிபெப்டைடுவை மேலும்

சிதைக்க பெப்சிஞல் முடியாது குடலிலிருக்கும். எரிப்சின் (erypsin) என்ற என்சைமும் பாங்கிரியாசிலிருக்கும் டிரிப்சின் (trypsin) என்ற என்செமும் பாலிபெப்டைடுவை மேலும் நீராற் பகுத்து அமீனே அமிலங்களாக மாற்றுகின்றன. டிரிப்சின் இயற்கை புரதத்தை நேராகவே அமீனே அமிலமாக நீராற் பகுக்கும் தன்மையது. பாப்பெயின் (papain) என்ற தாவர நொதி (ferment) புரதத்தை அமீனே அமிலமாக நீராற் பகுக்கக் கூடியதாகும். புரதத்தை நேராக உடல் புரதமாக மாற்ற உள் உறுப்புகளால் முடியாது. அமீனே அமிலங்களாக மாற்றிய பிறகு தனக்கு வேண்டிய புரதத்தை அமீனே அமிலங்களி லிருந்து தொகுத்துக் கொள்ளவே அவைகளால் முடியும்.

குறிப்பு :— (i) புரதங்களை முதலில் தொகுக்க முயற்சித்தவர் எமில் பிஷ்ஷர் (Emil Fischer) என்ற விஞ்ஞானியாவார். அவர் அமீனே அமிலங்களை ஒன்றின்பின் ஒன்ருக தொகுத்து 18 அமீனே அமிலங்களையுடைய பாலிபெப்டைடு ஒன்றை தயா சித்தார் அதன் மூலக் கூறு எடை எண் 1213. அதற்கு 816 ஐசோமர்கள் உண்டு. புரதத்தைப் போன்று பையூரெட்டு வினையை கொடுத்தது.

(ii) புரதங்களின் அளவை நிர்ணயிக்க துல்லியமான வழி யொன்றும் இல்லை. கெல்டால் முறை (Kjeldahl's method) யால் நைட்ரஜனை நிர்ணயித்து அதை 6·25 ஆல் பெருக்கிஞல் தோராயமாக புரதத்தின் எடை கிடைக்கும். இது மிருக புரதத் திற்கு பொருந்தும். ஆனுல் தாவர புரதங்களில் 18%ம் அதற்கு மேலும், நைட்ரஜன் இருப்பதால் இந்த முறை எப்பொழுதும் சரியான விடையை கொடுப்பதில்லை.

மின் முனைக்கவர்ச்சிமுறையால் அமினே அமிலங்களை பிரித்தல்

மின் சுமை மாய் நிலையில் (Isoelectric points) அமினே அமி லங்கள் இரு முனைகளை கொண்டவை. மின் சுமை பூஜ்யம் வீரிய அமிலக் கரைசலில் அமீனே அமிலம் எதிர்மின் அயனியாகவும் காணப்படும். இரு மின் முனைகளை கரைசலுக்குள் அமிழ்த்தி மின் அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்திஞல் நேர்மின் அயனி எதிர் மின் முனைக்கும், எதிர் மின் அயனி நேர்மின் முனைக்கும் செல் வதைக் காணலாம். இதுவே மின் முனைக் கவர்ச்சி (electro. phoresis) யாகும். PH மதிப்பை மெதுவாக மாறுபடச் செய்தால் ஒவ்வொரு அமினே அமிலமும் அதன் தன் மின் சுமைமாய் நிலைக்கு தக்கவாறு வெவ்வேறு மின் முனையை நோக்கிச் செல் லும். இதை பயன்படுத்தி அமினே அமிலங்களைப் பிரிக்கலாம்.

அயனி பரிமாற்றம் பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு (Ion exchange chromatography)

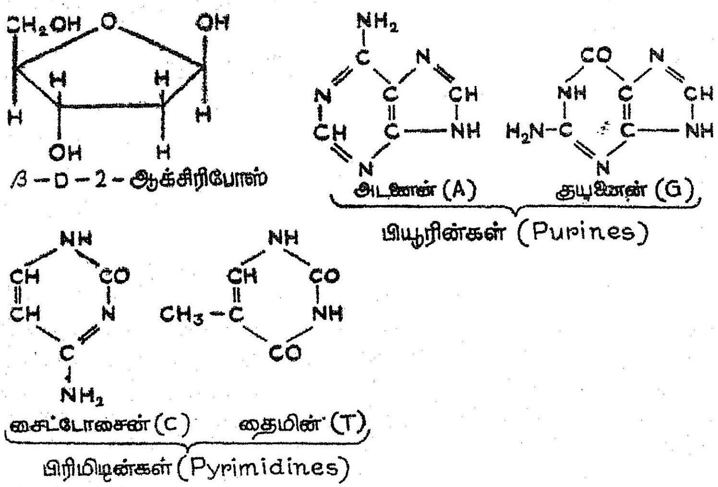
அமினோ அமிலங்களின் பகுப்புக்காகவே பிரத்தியேகமான அயனி பரிமாற்றம் பரப்புக் கவர்ச்சி சாதனங்கள் உள சுமார் 30 அமினோ அமிலங்களையுடைய கலவையை பகுக்கும் சாதனங்களும் உள. அமில வகையை சேர்ந்த எதிர் அயனி (cation) பரிமாற்றம் ரெசின்கள் இம்முறையில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன உயரமான குழாயின் வழியாக அமினோ அமில கலவையை செலுத்தும் பொழுது வெவ்வேறு அமினோ அமிலங்கள் வெவ்வேறு உயரங்களில் ரெசின்களின் பரப்புக் கவர்ச்சியால் ஈர்க்பட்டு இருப்பதைக் காணலாம். கரைசலின் அடர்வையும், PH மதிப்பையும் தேவைக்குத் தகுந்தவாறு மாற்றி வெவ்வேறு பட்டை (band)களை பெறலாம்' பட்டைகளை தனித்தனியாகக் கரைத்து வெளிவரச் செய்து அமினோ அமிலங்கள் பிரிக்கப்படுகின்றன.

19-7 *நூக்ளியிக் அமிலங்கள்* (Nucleic acid)

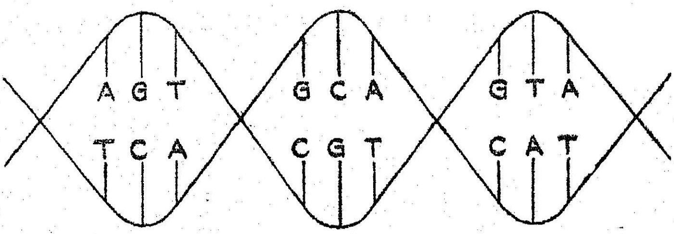
உடலில் நூக்ளியிக் அமிலம் புரதத்துடன் சேர்ந்து நூக்ளியோ புரதமாகக் (nucleoprotein)காணப்படுகிறது. நூக்ளியோ புரதத்தில் நூக்ளியிக் அமிலம் முக்கியமானது. ஏனெனில் நூக்ளியிக் அமிலம் புரதத்தையே தொகுக்கக் கூடியது. மேலும் பரம்பரை குணங்களை சந்ததிகளுக்கு எடுத்துப் போவதும் அவைகளே. நூக்ளியிக் அமிலங்களில் இரண்டு முக்கியமானவை (i) டிஆக்சிரிபோ நூக்ளியிக் அமிலம் (Deoxyribonucleic acid) இதன் குறியீடு DNA. (ii) ரிபோ நூக்ளியிக் அமிலம் (Ribonucleic acid) இதன் குறியீடு RNA.

(i) *டி ஆக்சிரிபோ நூக்ளியிக் அமிலம்* (DNA)

செல்லின் உட்கருவிலுள்ள குரோமோசோம்களில் (chromosomes) இது இருக்கிறது. வெவ்வேறு வகையான செல்களில் DNAன் அளவு ஒரே மாதிரிதான் வம்சவிரித்திக்கானை ஸ்பெர்மி (sperm)லும், முட்டையினுள் இதன் அளவு சாதாரண செல்லில் இருப்பதில் பாதியாகும். ஏனெனில் இந்த செல்லில் இருக்கும் குரோமோசோம்களின் எண்ணிக்கையின் பாதியே DNA மூலக்கூறு பெரியது. அதை நீரால் பகுத்தால் பாஸ்பரிக் அமிலம் 2-டி ஆக்சிரி போஸ் (2.deoxyribose) என்ற சர்க்கரை அடினைன் (adenine), குயனைன் (guanine) சைட்டோசைன் (cytosine) தைமின் (thymine) என்ற நான்கு கரிம காரங்கள், முதலுயவை விளைகின்றன. அடினைன் சேர்மமும் குயனைன் சேர்மமும் பியூரின்



என்ற வகையை சேர்ந்த சேர்மங்கள் சைட்டோசைன், தைமைன் என்ற சேர்மங்கள் பிரிமிடின் என்ற வகையை சேர்ந்த சேர்மங்கள்.

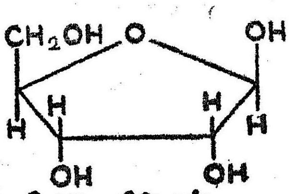


பியூரின், பிரிமிடின் காரங்கள் A, G, C, T என்ற எழுத்துக்களால் படத்தில் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. வளைவாக காட்டியிருப்பது ஒன்றுக்கொன்று வளைந்து பிணைந்திருக்கும் DNA மூலக்கூறுவாகும். இரண்டு ஹெலிக்ஸ் வளையங்கள் சில கார உருப்புகளின் நடுவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. காரங்களின் வரிசைக்கிரமமே வெவ்வேறு வகை புரதத் தொகுப்பை நிர்வகிக்கிறது. ஒரு வகை பிராணி அல்லது தாவரம் ஒரே மாதிரியான புரதங்களைக் கொடுப்பதும் இக்கார உறுப்பின் வரிசையினாலேயாகும். DNA மூலக்கூறுவின் அமைப்பு பெற்றோர் வாரிய சுவை பொருத்ததாகும். செல்

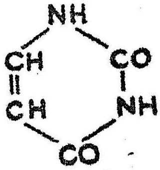
பிரியும் (cell division) பொழுது DNAயின் இரு வளையங்களும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு அறுபட்டு வெவ்வேருக பிரிந்து ஒவ்வொன்றும் தன்னைப் போன்ற பிரிவை தொகுக்க ஆரம்பித்து விடுகின்றன. ஒரு மூலக்கூறு DNA இத் தொகுப்பால் 2 DNA. மூலக் கூறுகளை கொடுக்கும். இம்மாதிரி பெருக்கிக் கொண்டே போகும் ஹெலிகஸ் வளையம் ஆற்றல் மிகு கதிர் வீச்சு (high energy radiation) வால் சிறிது மாற்றப்பட்டால் திடீரென புது மாதிரியான சந்ததி தோன்ற ஆரம்பித்து விடும்.

(ii) *ரிபோ நூக்ளியிக் அமிலம்* (RNA)

இது செல்லின் உட்கருவுக்கு வெளியில் சைட்டோ பிளாசத்தில் (cytoplasm) இருக்கிறது. இதற்கும் DNAக்குமுள்ள இயைபு (composition) வேறுபாடு இரண்டுதான். 2-டிஆக்சி ரிபோஸ் என்ற சர்க்கரைக்கு பதில் ரிபோஸ் (ribose) என்ற சர்க்கரையும், தைமின் என்ற காரத்திற்கு பதில் யூராசில் (uracil) என்ற காரமும் இருக்கின்றன. யூராசில் பிரிமிடின் என்ற கார வகையைச் சேர்ந்தது.



β – D – ரிபோஸ்



யூராசில்

RNA என்ற ரிபோ நூக்ளியிக் அமிலம் DNAன் தூதுவன் (messenger) என்று கருதப்படுகிறது. RNA சைட்டோ பிளாசத்திற்கு சென்று புரதத்தை தொகுக்க தூண்டுகிறது. RNA உற்பத்தியாவது DNA விலிருந்துதான். DNA அதன் குணங்களை RNAக்கு கொடுத்து சைட்டோ பிளாசத்திற்கு அனுப்புவதாக கருதப்படுகிறது.

வினாக்கள்

1. அல்க்கைல் சயனைடுகளை தயாரிப்பது எப்படி? ஐசோ சயனைடுகளின் பண்புகள் யாவை?

2. அலிஃபாட்டிக் டை ஆசோ சேர்மங்களைப் பற்றி தெரிந்தவரையில் கூறு.

3. ஓரிணை அமின்களை தயாரிக்கும் முறைகளை விவரி. அமின்களையும், நான்கிணை அமோனியம் உப்பையும் கலவையிலிருந்து பிரிப்பது எப்படி? மூன்று வகை அமின்களுக்குமுள்ள வேறுபாடுகள் யாவை?

4. அமினோ அமிலங்களின் தயாரிப்பு முறைகளை விவரி. புரதத்தின் நீராற் பகுப்புவால் கிடைக்கும் அமினோ அமிலங்கள் எவ்வாறு பிரிக்கப்படுகின்றன?

5. புரத வகைகள் யாவை? அவைகளின் வண்ண வினைகள் யாவை? பாலிபெப்டைடுவை தொகுப்பது எப்படி?

6. குறிப்பு எழுதுக :—

(a) ஸ்விட்டர் அயனி (b) மின் சுமைமாய் நிலை (c) புரதத்தின் அமைப்பு (d) DNA, RNA.

20. கார்போ ஹைட்ரேட்டுகள்

(Carbohydrates)

இயற்கைப் பொருள்களில், மனித வாழ்விற்கு இன்றியமையாத பொருள்களில் ஒன்று கார்போ ஹைட்ரேட்டு இதில் கார்பன், ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன் என்ற மூன்று தனிமங்களும் உள. ஹைட்ரஜனும், ஆக்சிஜனும், நீரில் இருப்பது போல், இச் சேர்மங்களில் 2 : 1 என்ற விகிதத்தில் இருக்கின்றன. ஆகையால் இதன் பொது வாய்பாடை $Cx(H_2O)y$ என்று எழுதலாம். இதுவே அதன் பெயருக்குக் காரணம். வாய்பாடை நோக்குமிடத்து கார்பனுக்கு ஹைட்ரேட்டு போல் தோன்றினும் கார்பனுக்கு ஹைட்ரேட்டு சேர்மத்தை விளைவிக்கும் தன்மையில்லை. சேர்மத்திலுள்ள C, H, O விகிதமே அவ்வாறு தோன்றுகிறது.

இம்மாதிரியான விகிதத்தை ∴பார்மல்டிஹைடுவிலும் (CH_2O) அசெட்டிக் அமிலத்திலும் ($C_2C_4O_2$), லாக்ட்டிக் அமிலத்திலும் ($C_3H_6O_3$) காணலாம். ஆனால் இவைகளை கார்போ ஹைட்ரேட்டுகள் என்று அழைப்பதில்லை. ராம்நோஸ் (Ramnose) என்ற சேர்மமும், ஃபியூகோஸ் (fucose) என்ற சேர்மமும் முறையே $C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{12}O_4$ என்ற வாய்ப்பாடுகளை உடையவை. இதில் ஹைட்ரஜனும் ஆக்சிஜனும் நீரில் இருப்பது போன்ற விகிதத்தில் இல்லை. இருப்பினும் இவைகளை கார்போ ஹைட்ரேட்டு என்று கூறுவதுதான் வழக்கம்.

கார்போ ஹைட்ரேட்டுகள் அதிக அளவில் தாவரங்களில் கிடைக்கின்றன. குறைந்த அளவிலேயே மிருகங்களில் காணப்படுகின்றன. மிருகங்களில் காணப்படும் கார்போ ஹைட்ரேட்டு கிளைக்கோஜன் (glycogen), பால் சர்க்கரை (milk sugar), முதலியவைகளாகும். கார்போ ஹைட்ரேட்டுகளை (i) **சர்க்கரைகள்** (Sugars) (ii) **சர்க்கரையற்றவைகள்** (non sugar) **எனப்**

பிரிக்கலாம். கருப்பஞ் சர்க்கரை, குளுக்கோஸ், ஃபிரக்ட்டோஸ் முதலிய கார்போ ஹைட்ரேட்டுகள் சர்க்கரைகளாகும். அரிசி, கோதுமை, உருளைக்கிழங்கு முதலிய ஸ்டார்ச்சு பொருள்களும், பருத்திப்பஞ்சு, சணல், புல், மரம் முதலிய செல்லுலோஸ் (cellulose) பொருள்களும் சர்க்கரையற்றவைகள். வேதியியல் முறைப்படி, மூலக்கூறுவின் இயைப்புப்படி, கீழ்க் கண்ட முக்கிய மூன்று பிரிவுகளாக கார்போஹைட்ரேட்டுகள் பிரிக்கப் பட்டிருக்கின்றன. அவைகளாவன :-

(i) மானோ சக்கரைடுகள் (Monosaccharides or Monosacch aroses)

கிரேக்க மொழியில் (Sakkaram) என்றால் சர்க்கரையாகும். இவ்வகையில் மூலக்கூறுவில் 9 கார்பன் அணுக்கள் வரையிலுள்ள கார்போ ஹைட்ரேட்டுகள் அடங்கியிருக்கின்றன. உதாரணங்கள். க்சைலோஸ் (xylose) $C_5H_{10}O_5$, குளுக்கோஸ் (glucose), $C_6H_{12}O_6$ முதலியன.

(ii) டை, டிரை, டெட்ரா சக்கரைடுகள் (Di-, tri-, tetra-saccharides)

இவைகளை நீராற் பகுத்தால் முறையே இரண்டு, மூன்று நான்கு மானோ சக்கரைடுகள் விளைகின்றன. இவைகளில் குளுக்கோஸ் இருப்பதால் ஆலிகோ சாக்கரைடுகள் (oligosaccharides) என்றும் இவைகளை அழைப்பதுண்டு. $C_{12}H_{22}O_{11}$ என்ற வாய்பாடையுடைய கருப்பஞ்சர்க்கரை (cane sugar) டை சக்கரைடு வகையை சேர்ந்தது; $C_{18}H_{32}O_{16}$ என்ற வாய்பாடையுடைய ராஃபினோஸ் (raffinose) டிரை சக்கரைடு வகையை சேர்ந்தது; $C_{24}H_{42}O_{21}$ என்ற வாய்பாடையுடைய ஸ்டாக்கியோஸ் (stachyose) டெட்ரா சக்கரைடு வகையைச் சேர்ந்தது.

(iii) பல் சக்கரைடுகள் (Polysaccharides)

ஸ்டார்ச்சு, செல்லுலோஸ், கிளைக்கோஜன் (glycogen) முதலியவை ($C_6H_{10}O_5$) என்ற பொது வாய்பாடையுடையவை. இவைகளின் மூலக்கூறெடை எண் வரையறுக்கப்படவில்லை. இவைகளை நீராற் பகுத்தால் பல மானோ சக்கரைடுகள் விளைகின்றன. n மானோ சக்கரைடு மூலக்கூறுகள் சுருக்கு வினையில் (condensation) சேர்ந்து n மூலக்கூறுகள் நீரைவெளிவிட்டு கிடைக்கப் பெறுவது இச்சேர்மங்களாகும். க்சைலான் (xylan), அர்பான் (arban) முதலிய பென்ட்டோசான்கள் (pentosans)

$(C_8H_8O_4)n$ என்ற பொது வாய்பாடையுடையவை. இவைகளும் பல் சக்கரைடுகளே. அராபிக் கோந்து (gum arabic), அகர் (agar) என்ற கோந்துப் பொருள்கள், அரபினோஸ் (arabinose), ராம் நோஸ் (rhamnose), காலக்ட்டோஸ் (galactose), குளுக்க ரோனிக் அமிலம் முதலியவை சேர்ந்த பல்லின-பல்சக்கரைடுகள் (hetero-polysaccharides) ஆகும்.

பெயரிடுதல்

கார்போ ஹைட்ரேட்டின் பெயர்கள் சாதாரணமாக 'ஓஸ்' என்று முடியும். ஆல்டிஹைடு தொகுதி கொண்டவைகளை ஆல்டோஸ் (aldose) என்றும் கீட்டோ தொகுதி கொண்ட வைகளை கீட்டோஸ் (ketose) என்றும் குறிப்பிடுவது வழக்கம். மூலக்கூறுவிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக் கையையும் பெயருடன் சேர்ப்பதுண்டு. நான்கு கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட கார்போ ஹைட்ரேட்டுகளை, டெட்ரோஸ் (tetrose) என்றும் ஐந்து கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட கார்போ ஹைட்ரேட்டுகளை பெண்ட்டோஸ் (pentose) என்றும், ஆறு கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட கார்போ ஹைட்ரேட்டுகளை ஹெக்சோஸ் (hexose) என்றும் கூறுவ துண்டு.

20·1 *மானோ சக்கரைடுகள் அல்லது மானோஸ்கள்*

இவை பல் ஹைட்ரிக் ஆல்கஹால்கள் : இவைகளில் ஆல்டி ஹைடு தொகுதி அல்லது கீட்டோ தொகுதியும் உண்டு. இவைகளை நீராற் பகுக்க முடியாது. குளுக்கோஸ் என்ற ஆல்டோ ஹெக்சோஸ் சேர்மமும், ∴பிரக்ட்டோஸ் என்ற கீட்டோ ஹெக்சோஸ் சேர்மமும் முக்கியமானவை.

மானோஸ்கள் நடுநிலையிலுள்ளவை. படிகங்கள். நீரில் சுலபமாக கரைபவை. ஆல்கஹாலில் மிகச் சிறிய அளவில் கரைபவை. ஈதரில் கரையாதவை. இயற்கையில் கிடைக்கும் மானோஸ்கள் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையுள்ளவை. சுய ஒளிச் சிழற்சியிலிருந்து (specific rotation) மானோ சக்கரைடுகளை அறியலாம்.

பென்ட்டோஸ்கள் யீஸ்ட்டினுல் ஆல்கஹால் நொதித்தலை கொடுப்பதில்லை. ஹெக்சோஸ்கள் யீஸ்ட் (yeast)டின் உதவி யால் ஆல்கஹால் நொதித்தலை (fermentation) கொடுக்கின்றன. பென்ட்டோஸ்களை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன்

காய்ச்சி வடித்தால் ஃபர்ஃபூரால் (furfural) கிடைக்கிறது. அனிலீன் அசெட்டேட்டுடன் ஃபார்ஃபூரால் ஊதா சிகப்பு வண்ணத்தைக் கொடுக்கிறது. ஃபர்ஃபூரால் ஃபுளோரோ குளுசினுலில் (phloroglucinol) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து வீழ்படிவை கொடுக்கிறது. இதை பென்ட்டோசின் எடையறிப்பகுப்பாய்வுக்கு பயன்படுத்து கிறார்கள்.

ஆல்டோஸ்களும், கீட்டோஸ்களும் சில்வர் நைட்ரேட்டு வின் அமோனியா கரைசலையும், ஃபெஹ்லிங் கரைசலையும் (Fehling Solution) ஒடுக்குகின்றன. ஃபெஹ்லிங் கரைசலின் ஒடுக்கத்தை சர்க்கரையின் எடையறி பகுப்புக்கு பயன் படுத்து கின்றனர். ஆல்டோஸ்களும், கீட்டோஸ்களும் ஒடுக்கினால் ஆல்கஹால்களை கொடுக்கின்றன. சூடான அடர் காரங்கள், சர்க்கரைகளை பழுப்பு நிறமாக்கி பிசின் போலாக்கி விடுகின்றன. மானோ சக்கரைடுகள், கால்சியம் ஆக்சைடு, ஸ்டரான்டியம் ஆக்சைடு பரைட்டா முதலியவைகளுடன் வினைபுரிந்து உலோக வழிப் பொருள்களை கொடுக்கின்றன. இவைகளில் சில நீரில் அதிகம் கரையாததால் சர்க்கரையை தூய்மையாக்க பயன்படுத் தப்படுகின்றன.

20-1 (a) d-குளுக்கோஸ் அல்லது டெக்ஸ்ட்ரோஸ்: $C_6H_{12}O_6$

குளுக்கோஸை திராட்சை சர்க்கரை (grape sugar) என்றும் கூறுவதுண்டு. ஃபிரக்ட்டோசுடன் சேர்ந்து பழுத்த திராட்சையில் சுமார் 25% வரை கிடைப்பதால் இப் பெயர் வந்தது. தேனிலும், இனிய பழங்களிலும் காணப்படுகிறது. தேனில் 20% வரை குளுக்கோசும், ஃபிரக்ட்டோசும் 1 : 1 என்ற விகிதத்தில் நீர்க்கரைசலாக இருக்கிறது. நமது இரத்தத்தில் மிகச் சிறிய அளவில் இருப்பதாகத் தெரிகிறது. ஸ்டார்ச்சு அல்லது கரும் பஞ்சர்க்கரை நீராற் பகுக்கப்பட்டால் குளுக்கோஸ் விளை கிறது. செல்லுலோசும் நீராற் பகுக்கப்பட்டு கடைசியில் குளுக் கோசைத் தருகிறது. ஆன்த்தோசயனின் (anthocyanin) என்ற தாவரத்திற்கு நிறமூட்டும் சேர்மம் ஒரு குளுக்கோசைடுவே. எல்லா டை சக்கரைடுகளும், குளுக் கோசைடுகளும் குளுக் கோசை ஒருகூறுவாக உடையவை.

தயாரிப்பு:

50கி. கரும்பஞ்சர்க்கரை 5 க.செ.மீ அடர் HCl 100க.செமீ 90% ஆல்கஹால் முதலியவைகளைச் சேர்த்து குடுவையில் வைத்து 50°Cல் இரண்டு மணி நேரம் சூடுபடுத்தி பிறகு மெது

வாக குளிர வைக்க வேண்டும். ஓரிரு நீரற்ற குளுக்கோசு படிகங்களை, படிகமாதலை தூண்டுவதற்காகச், சேர்க்க வேண்டும். குளுக்கோசு, ஃபிரக்ட்டோசைவிட குறைந்த கரை திறனை உடையதாகையால் குளுக்கோசு முதலில் படிகமாகிப்பிரிகிறது. 80% ஆல்கஹாலிலிருந்து மறுபடியும் படிகமாக்கி தூய்மையாக்கலாம்.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

குளுக்கோசு ஃபிரக்ட்டோசு

வியாபாரமுறையில் தயாரித்தல்

ஸ்டார்ச்சுவை கனிம அமிலங்களால் நீராற்பகுத்து குளுக்கோஸ் அதிக அளவில் பெறப்படுகிறது. அரிசி சோளம் அல்லது உருளைக்கிழங்குமாவை மூன்று பங்கு நீருடன் சேர்த்து 0·5% HCl அல்லது H_2SO_4 யை கலந்து சுமார் 5 வா.ம.அ. வில் வைத்து சூடுபடுத்தினால் ஸ்டார்ச்சு நீராற் பகுக்கப்படும். தேவைப்படும் நேரம் சுமார் இரண்டுமணியாகும். வினைமுடிந்த பிறகு அறை வெப்ப நிலைக்குகொண்டு வந்து நடு நிலையாக்க சோடியம் கார்பனேட்டு சேர்க்கப்பட்டு, நிறத்தைப் போக்க எலும்புக்கரி வடிகட்டி வழியாக செலுத்தி, கிடைத்தவடி நீரை குறையழுத்தத்தில் ஆவியாக்கி அடர்வித்து (concentrated), குளிர வைத்தால், குளுக்கோசு உறைந்து பாளமாகிறது. இதுகவ குளுக்கோசாக விற்பனையாகிறது. இத்துடன் சிறிது டெக்ஸ்ட்ரின் (dextrin) என்ற கார்போஹைட்ரேட்டுவும் மால்ட்டோசும் கலந்திருக்கும் குளுக்கோசை தூய்மையாக்க மெத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்து படிகமாக்க வேண்டும்

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow n\,C_6H_{12}O_6$$

ஸ்டார்ச்சு குளுக்கோசு

குளுக்கோசின் தொகுப்பு

எமில் ஃபிஷ்ஷர் குளுக்கோசை தொகுத்துக் காட்டினார். கிளிசராலை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கிளிசரோஸ் (glycerose) என்ற பொருளை விளைவிக்கிறது. இதை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் மற்ற பொருள்களுடன் α-அக்ரோசு (α-acrose) என்ற பொருளும் விளைகிறது. இது dl-ஃபிர்க்ட்டோசாகும். இதிலிருந்து dl-ஃபிரக்டோசாசோன் (dl-fructosazone) தயாரிக்கப்பட்டு, ஒடுக்கி பிறகு ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து, எபிமராக்கி (epimerisation) குளுக்கோசு கிடைக்கப்பெறுகிறது.

குளுக்கோசின் பண்பறிச் சோதனை

(i) குளுக்கோஸ் ஃபெஹ்ஹலிங் (Fehling) கரைசலை ஒடுக்குகிறது சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலை ஒடுக்கி சில்வர் ஆடியை தருகிறது.

(ii) குளுக்கோசில் ஓசாசோன் (Osazone) 204°Cல் உருகுகிறது.

(iii) அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம் குளுக்கோசுடன் அறை வெப்பநிலையில் சேர்ந்து கரியாகுவதில்லை ஆனால் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினல் கரியாகிறது. கருப்பஞ் சர்க்கரை அறை வெப்ப நிலையிலேயே அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் கரியாகிவிடுகிறது.

அளவறி புகுப்பு

(i) குறித்த அளவு சக்கரைடு கரைசலை ஃபெஹ்லிங் கரைசலுடன் சேர்த்து வினைபுரியச் செய்தால் கூப்ரஸ்ஆக்சைடு விளைந்து வீழ்படிவாகிறது. இதை வடிகட்டி எடுத்து உலர வைத்து, எடையை கண்டுபிடித்து, அதிலிருந்து குளுக்கோசின் எடையை நிர்ணயிக்கலாம்.

(ii) தரம் பார்த்தும் குளுகோசின் அளவை கண்டுபிடிக்கலாம். இம்முறையில் குறித்த எடையுள்ள பொருளை குறித்த அளவு நீரில் கரைத்துக் கொள்ள வேண்டும். பியூரெட்டை இந்த அளவறி கரைசலால் நிரப்ப வேண்டும். 10 க.செ.மீ புதிதாக தயாரித்த ஃபெஹ்லிங் கரைசலை குடுவையில் எடுத்துக் கொண்டு 40 க.செ.மீ. நீரை அத்துடன் கலந்து நன்ருக சூடுபடுத்தி கொதிக்க வைத்தால் குடுவை முழுவதும் நீராவி நிரம்பியிருக்கும். இப்பொழுது பியூரெட்டிலுள்ள குளுக்கோசு கரைசலுடன் மெத்திலீன் புளு (methylene blue) நிறங் காட்டியை பயன் படுத்தி தரம் பார்க்க வேண்டும். நீல நிறம் மறையும் நிலை, இறுதி நிலையாகும். ஃபெஹ்லிங் கரைசலை நியமாக்க தூய்மையான குளுக்கூசையுடைய அளவறி கரைசலை பியூரெட்டில் எடுத்துக் கொண்டு தரம்பார்க்க வேண்டும். இம்முறையால் எடுத்துக் கொண்ட பொருளிலுள்ள தூய குளுக்கோசின் எடை அறியலாம்.

குளுக்கோசின் பண்புகள்

குளுக்கோஸ் ஒரு வெள்ளை திண்மமாகும். இனிப்புருசியுடையது. நீரில் சுலபமாக கரையும். கரும்புச் சர்க்கரையை

விட குறைந்த இனிப்பையுடையது. நீர்க் கரைசலிலிருந்து படிக மாகும். படிகம் தகடு போன்றது. ஒரு மூலக்கூறு நீருடன் படிகிறது. உருகுநிலை 83°C. ஆல்கஹால் கரைசலிலிருந்து படிகமாகும். படிகம் நீரற்றது. உருகுநிலை 148°C. குளுக்கோஸ் பெரும் பாலும் வலம் சுழற்றும் தன்மையதாகவே இருக்கிறது. ஆனால் இடம் சுழற்றும் குளுக்கோசும் உண்டு. அனேகமாக வலம் சுழற்றும் குளுக்கோஸ் மாத்திரமே கிடைப்பதால், குளுக் கோஸை டெக்ஸ்ட்ரோஸ் (dextrose) என்ற பெயராலும் அழைப் பதுண்டு ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையில்லாத குளுக்கோசின் அமைப்பில் வளைய உள் அமைப்பு ஒன்றிருக்கிறது. குளுக் கோசு ஆல்டிஹைடுவாகவும் ஆல்கஹாலாகவும் செயல் படு கிறது.

புதிதாக தயாரித்த குளுக்கோசின் நீர்ம கரைசலின் ஒளிச் சுழற்சித்திறன் (specific rotation) $[\alpha]_D = +110°$ சிறிது நேர மானவுடன் நிலையாக $[\alpha]_D = +152{\cdot}5°$ என்ற மதிப்புக்கு வந்து விடுகிறது. சூடுபடுத்தினாலோ அல்லது காரக் கரைசலை சேர்த் தாலோ இம்மாற்றம் விரைவாக நடைபெறுகிறது. குளுக் கோசை பிரிடீன் கரைசலிலிருந்து படிகமாக்கி பிறகு நீர்க் கரைசலிலிருந்து உடனே ஒளிச் சுழற்சி திறனை அளந்தால் அதன் மதிப்பு $[\alpha]_D = 19°$. சிறிது நேரம் வைத்திருந்தால் $+52{\cdot}50$க்கு மாறுகிறது. இம்மாதிரியான ஒளிச் சுழற்றும் திற னுடைய மாற்றத்தை மியூட்டாரொடேஷன் (mutarotation) என்ற பெயரிட்டு அழைப்பர். சாதாரணமாக கிடைக்கப்பெறும் குளுக்கோசு α-வடிவமாகும். நீரில் கரைத்து சிறுது நேரம் வைத்திருந்தால் இவ்வடிவம் β-வடிவமாக மாறி ஒரு சம நிலைக்கு வந்து விடுகிறது. இச்சமநிலையில் α-வடிவத்தின் விகிதமும் β வடிவத்தின் விகிதமும் 1 : 2 என்ற முறையிலிருக் கின்றன. தனியாக β-வடிவம், பிரிடீன் கரைசலிலிருந்து படிக மாக்கும் பொழுது கிடைக்கிறது. சாதாரண குளுக்கோஸ் α-வடிவத்தைச் சேர்ந்தது. நீரைப் போன்ற கரைசலில்தான் மியூட்டா ரொடேஷனைக் காணலாம்.

பயன்கள்

சில்வர் ஆடி செய்ய குளுக்கோசை ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாக பயன்படுத்துகிறார்கள். வைட்டமின் C அல்லது l-ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் (Ascorbic acid) d-குளுக்கோசிலிருந்து தயாரிக்கப் படுகிறது. கால்சியத்துடனும் வைட்டமின்-Dயுடனும் கலந்து குளுக்கோசை பலஹீனத்தைப் போக்க பயன்படுத்துகிறார்கள்.

குளுக்கோசின் வினைகள்

(i) ஹைட்ரஜன் சயனைடுவுடன் வினை புரிந்து சயன் ஹைட்ரினைத் தருகிறது.

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + HCN \longrightarrow CH_2OH(CHOH)_4CH\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

குளுக்கோஸ் — குளுக்கோஸ் சயன்ஹைட்ரின்

(ii) ஹைட்ராக்சில் அமினுடன் ஆக்சைம் (oxime) சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + NH_2OH$$

குளுக்கோஸ்

$$\longrightarrow CHOH_2(CHOH)_4CH{=}NOH + H_2O$$

குளுக்கோஸ் ஆக்சைம்

(iii) குளோரின் நீரும் (chlorine water) புரோமின் நீரும் குளுக்கோசை, குளுக்கோனிக் அமிலமாக (உருகுநிலை 131°C) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கின்றன.

$$CH_2OH(CHOH)_4 \xrightarrow{[O]} CH_2OH(CHOH)_4COOH$$

குளுக்கோசு — குளுக்கோனிக் அமிலம் (gluconic acid)

(iv) குளுக்கோசை நைட்ரிக் அமிலம் முதலில் சக்கரிக் அமிலமாகவும் (Saccharic acid), முடிவாக ஆக்சாலிக் அமிலமாகவும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கிறது.

$$CH_2OH\ (CHOH)_4CHO \xrightarrow{(O)} HOOC(CHOH)_4COOH$$

குளுக்கோஸ் — சக்கரிக் அமிலம்

$$\xrightarrow{[O]} HOCC{\cdot}COOH$$

ஆக்சாலிக் அமிலம்

(v) குளுக்கோசை சோடியம் ரசக்கலவை அல்லது சோடியம் போரோ ஹைட்ரைடால் ஒடுக்கினால் சார்பிட்டால்

(Sorbitol) கிடைக்கிறது. மின் ஒடுக்கத்தாலும் சார்பிட்டாலைப் பெறலாம்.

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO \xrightarrow{[H]} CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$$

குளுக்கோஸ் சார்பிட்டால்

(iv) குளுக்கோசை, அடர் ஹைட்ரையாடிக் அமிலமும் சிகப்பு பாஸ்பரசும் கலந்த கலவையால், 100°Cல் ஒடுக்கினால் முதலில் 2-அயோடோ ஹெக்சேனும், கடைசியாக n-ஹெக்சேனும் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO$$

குளுக்கோஸ்

$$\xrightarrow{P+HI} CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\, CH_3 \xrightarrow{P+HI} CH_3(CH_2)_4CH_3$$

2-அயோடோ ஹெக்சேன் n-ஹெக்சேன்

(vii) ∴ பெஹலிக் கரைசலையும், சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலையும் குளுக்கோஸ் ஒடுக்கினால் முறையே சிகப்பு கூப்ரஸ் ஆக்சைடுவும், சில்வர் ஆடியும் கிடைக்கின்றன.

(viii) ஈஸ்ட்டின் உதவியால் குளுக்கோஸ் சுலபமாக நொதித்து எத்தனாலைக் கொடுக்கிறது.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

(ix) சுண்ணாம்பு நீருடன் வினை புரிந்து கால்சியம் குளுக்கோசேட்டைக் (Calcium glucosate) கொடுக்கிறது. அதன் வாய்பாடு $C_6H_{12}O_6$. COO· இது நீரில் கரையும். ஆனால் ஆல்கஹாலில் கரையாது. நீர்க்கரைசல் வழியாக கார்பன் டை ஆக்சைடுவை செலுத்தினால் கால்சியம் கார்பனேட்டு வீழ்படிவாகி குளுக்கோஸ் தூய்மையான நிலையில் கிடைக்கிறது. பேரியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைலும் (baryta-water) இம்மாதிரியே பேரியம் குளுக்கோசேட்டைக் கொடுக்கிறது.

(x) அசெட்டைல் குளோரைடு அல்லது அசெட்டிக் நீரிலி யுடன் வினை புரிந்து பென்ட்டா அசெட்டைல் வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ \;| \\ (CHOH)_4 \\ \;| \\ CHO \end{array} + 5CH_3COCl \longrightarrow \begin{array}{l} CH_1O\cdot CO\cdot CH_3 \\ \;| \\ (CHO\cdot CO\cdot CH_3)_2 \\ \;| \\ CHO \end{array} + 5HCl$$

குளுக்கோஸ் பென்டா அசெட்டைல் குளுக்கோஸ்

(xi) தனி மெத்தில் ஆல்கஹால் அல்லது தனி எத்தில் ஆல்கஹாலுடன், நீரற்ற HCl முன்னிலையில் வினை புரிந்து குளுக்கோசைடுவைக் (glucoside) கொடுக்கிறது. இவைகள் ஈதர்கள். முதல் கார்பனுடைய பதிலீட்டு சேர்மங்கள் யாவும் குளுக்கோசைடு என்று வழங்கப்படுகிறது. இந்த குளுக்கோசைடுகள் மியூட்டாரொடேஷனை கொடுப்பதில்லை, ஆல்டிஹைடு வினையையும் கொடுப்பதில்லை.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ \;| \\ (CHOH)H \\ \;| \\ CHO \end{array} + CH_3OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ \;| \\ CH \text{———}\urcorner \\ \;| \qquad\quad | \\ (CHOH_3 \;\; O \\ \;| \qquad\quad | \\ HC \text{———}\lrcorner \\ \;| \\ OCH_3 \end{array}$$

குளுக்கோஸ்

(α-வும் β-வும்) மெத்தில் குளுக்கோசைடு

குறிப்பு :- பென்ட்டோசும் இவ்வினையை கொடுக்கிறது.

(xii) ஓசாசோனைக் கொடுத்தல்

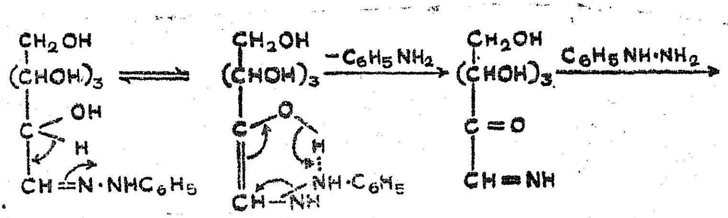
ஒரு கிராம் ஃபினைல் ஹைட்ரசைனை 1 க. செ. மீ. நீரால் நீர்த்து, 5 க. செ. மீ. 10% குளுக்கோஸ் கரைசலை அத்துடன் சேர்த்து நீர்த்தொட்டியில் வைத்து சூடுபடுத்தினால் சுமார் 8 நிமிடங்களில் ஓசாசோன் (osazone) கிடைக்கிறது. இதன் உருகுநிலை 204°C.

(அ) முதலில் குளுக்கோஸ் ∴,பினைல் ஹைட்ரசைனுடன் வினை புரிந்து, குளுக்கோஸ் ஃபினைல் ஹைட்ரசோனைத்தரு

கிறது. இது ஒரு ஆல்டிஹைடு வினையாகும். குளுக்கோஸ் ஃபினைல் ஹைட்ரசோன் நீரில் கரையும்.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CHO \end{array} + \underset{\text{ஃபினைல் ஹைட்ரசீன்}}{C_6H_5\,NH{\cdot}NH_2} \longrightarrow \underset{\text{குளுக்கோஸ் ஃபினைல் ஹைட்ரசீன்}}{\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ CH=N{\cdot}NHC_6H_5 \end{array}} + H_2O$$

(ஆ) இரண்டாவது ஃபினைல் ஹைட்ரசீன் மூலக்கூறு குளுக்கோஸ் ஃபினைல் ஹைட்ரசோனுடன் வினைபுரிந்து, ஆல்டிஹைடு தொகுதிக்கு அடுத்து ஒரு கீட்டோ தொகுதியை விளைவிக்கிறது. இது ஆக்சிஜனேற்றத்தினால் ஏற்பட்டதில்லை. எனத் தெரிய வருகிறது. இதன் வழி முறையை கீழே காண்க. கீட்டோ சேர்மம் மூன்றாவது ஃபினைல் ஹைட்ரசைன் மூலக்கூறுவுடன் வினை புரிந்து ஃபினைல் குளுக்கோசாசோனை தருகிறது.



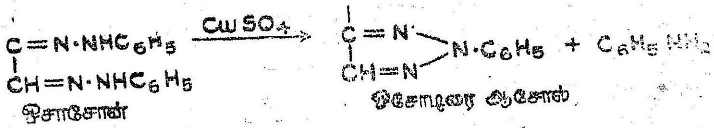
குளுக்கோஸ் ஃபினைல் ஹைட்ரசோன்

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ C=N{\cdot}NHC_6H_5 \\ | \\ CH=NH \end{array} \xrightarrow{C_6H_5NH{\cdot}NH_2} \underset{\text{ஃபினைல் குளுக்கோசாசோன் (phenyl glucosazone)}}{\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ (C=N{\cdot}NHC_6H_5 \\ | \\ CH=N{\cdot}NHC_6H_5 \end{array}} + NH_3$$

இவ்வழி முறையை 1965 ஆம் ஆண்டில் கொடுத்தவர் ஷெம்யாகின் (Shemyakin) ஆவார்.

ஓசாசோன் கொடுகிணைப்பினுல் நிலைத்தன்மை பெற்றிருக்கிறது. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பே இதற்கு காரணம். X-கதிர் பகுப்பாய்வு இதை உறுதிப்படுத்தியுள்ளது.

ஓசாசோன் மஞ்சள் நிறபடிகமாகும்.—CO·CHOH— தொகுதியையுடைய எல்லா சேர்மங்களும் ஓசாசோனைத் தருகின்றன. ஓசாசோனை காப்பர் சல்ஃபேட்டு கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினுல் ஓசோ டிரை ஆசோல் (osotriazole) என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது ஓசாசோனை விட இலகுவாக படிகமாக்கக் கூடியது. குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் திடீரென உருகும் தன்மையது.



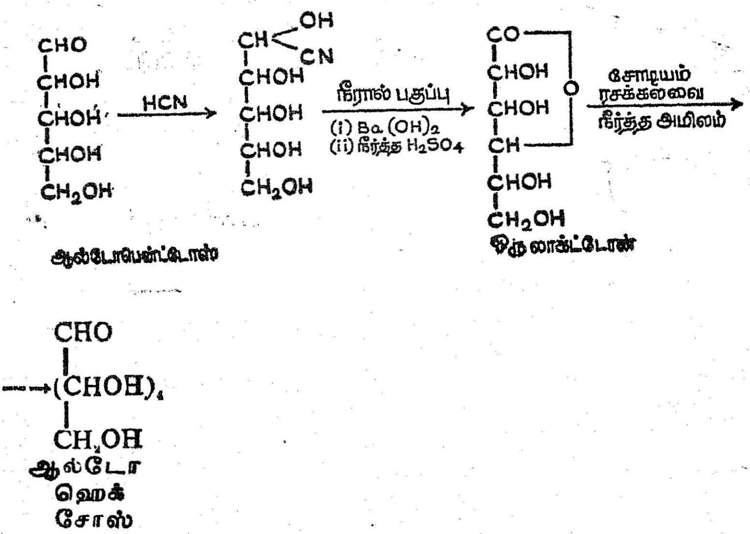
குளுக்கோசின் அமைப்பு (constitution of glucose)

(i) தனிமப் பகுப்பிலிருந்தும், மூலக்கூறு எடை எண்ணிலிருந்தும் குளுக்கோசின் வாய்பாடு $C_6H_{12}O_6$ ஆகும்.

(ii) அசெட்டைல் தொகுதி ஏற்றத்திலிருந்து, ஐந்து அசெட்டைல் தொகுதியுள்ள சேர்மத்தைக் கொடுப்பதால், ஐந்து — OH தொகுதிகள் இருக்க வேண்டும். மெத்தில் தொகுதி ஏற்றத்திலும் ஐந்து மெத்தில் தொகுதியுள்ள ஈதர் கிடைப்பதால் இது சரியெனத் தெரிகிறது.

(iii) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் குளுக்கோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. ஒடுக்கும் பண்பினை உடையது. ஹைட்ரஜன் சயனைடு, ஃபினைல் ஹைட்ரசைன், ஹைட்ராக்சில் அமின், முதலியவைகளுடன் வினை புரிகிறது. இவ்வினைகளெல்லாம்—CHO தொகுதி (aldehyde group) இருப்பதை வலியுறுத்துகின்றன.

(iv) சோடியம் ரசக்கலவை குளுக்கோசை சார்பிட்டலாக ஒடுக்குகிறதென்பதை பார்த்தோம். சிகப்பு பாஸ்பரசும், ஹைட்ரையாடிக் அமிலமும் சேர்ந்து வினை புரிந்து உ-அயோடோ ஹெக்சேனைத் தருகின்றன. மேலும் குளுக்கோஸ் சயன்ஹைட்ரினை நீரால் பகுத்து, பிறகு ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவுடன் வினை புரியச் செய்தால் ஹெப்ட்டிலிக் அமிலம் (heptylic acid), $CH_3(CH_2)_5COOH$, கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து குளுக்கோஸ் ஒரு நெடுக்கை சேர்மமெனத் தெரிகிறது. இதை கிலியானி வினை (kiliani reaction) உறுதிப் படுத்தியது. கிலியானி வினையில் ஆல்டோபென்ட்டோஸ் அதற்கு அடுத்த மேல் படியான ஆல்டோ ஹெக்சோஸ் ஆக மாற்றப் படுகிறது.



ஆல்டோபென்ட்டோஸ் ஒ-லாக்ட்டோன் ஆல்டோ ஹெக்சோஸ்

இது கீழ் வருமாறு. 1870 ஆம் ஆண்டில் குளுக்கோஸ் ஒரு நெடுக்கை சங்கிலித் தொடர் சேர்மம் என்று கூறியவர் பேயர் (Baeyer). நெடுக்கை சங்கிலித் தொடர் (straight chain) சேர்மமென குளுக்கோசை கருதக் கூடாது. அதில் வளைய அமைப்பு உள்ளது என்பதை கீழ்க்கண்ட வினைகள் தெரிவிக்கின்றன. மியூட்டாரொட்டேஷனுக்குடைய காரணமும் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

(i) குளுக்கோஸ், ஆல்டிஹைடு-அமோனியா சேர்மத்தையும், பை சல்ஃபைட்டு சேர்மத்தையும், கொடுக்காததால்

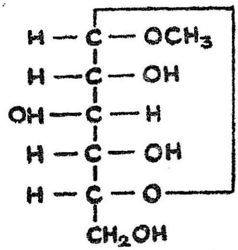
—CHO தொகுதி தனியாக விருக்கவில்லை யென்பது தெரிகிறது. நீர்க்கரைசலை புற ஊதா உட்கவர் நிறமாலையின் வாயிலாக ஆய்ந்ததில் தனி—CHO தொகுதி இல்லையென்பது உறுதியாயிற்று.

(ii) 1894 ஆம் ஆண்டில் எமில் ஃபிஷ்ஷர் (Emil Fischer) இரு மெத்தில் குளுகோசைடு ஐசோமர்கள் இருப்பதாக தெரிவித்தார். இதிலிருந்து இரு வித குளுக்கோசுகள் இருக்க வேண்டுமென்பது தெளிவு. இந்த இரண்டு ஐசோமர்களையும் α-*d*- குளுக்கோஸ், β-*d*-குளுக்கோஸ் என்று அழைப்பது வழக்கம்.

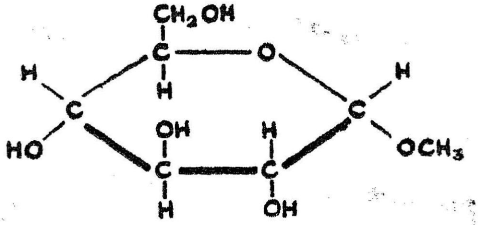
குளுக்கோசை 1% ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவையுடைய மெத்தில் ஆல்கஹாலுடன் சூடுபடுத்தினுல், ஒரு மூலக்கூறு மெத்தனுல் மாத்திரமே சேர்க்கையில் ஈடுபட்டு இரண்டு மெத்தில் குளுக்கோசைடு (methyl glucoside) ஐசோமர்களை கொடுக்கிறது, ஒன்றுக்கு α-மெத்தில் குளுகோசைடு என்றும், மற்ற ஐசோமருக்கு β-மெத்தில் குளுகோசைடு என்றும் பெயர். இது கார்பன் —1யைச் சுற்றியுள்ள உருவ அமைப்பால் (configuration) ஆனதாகும். இந்த ஐசோமர்களை அனோமர்கள் (anomer) என்று கூறுவது வழக்கம். இரண்டு அனோமர்களும் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள் (diastereo isomers) என்ற வகையை சேர்ந்தவை. இவைகளில் கார்பன்-1யைத் தவிர மற்ற கார்பன் அணுக்களைச் சுற்றிலும் உருவ அமைப்பில் மாறுதல் இல்லை.

இந்த குளுக்கோசைடுகள் மியூட்டா ரொடேஷனை காட்டவில்லை. ஏனெனில் மியூட்டா ரொட்டேஷனுக்கு காரணமான ஹைட்ரஜன் நகர முடியாத மெத்தில் தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்பட்டு விட்டது. ஆல்டிஹைடு கார்பன் இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இரண்டு குளுக்கோசைடுகளின் வெவ்வேறு அமைப்பு வாய்பாடுகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. குளுக்கோசைடுவின் தோன்றலால் ஆல்டிஹைடு-கார்பன் அணு சீர்மையற்றதாகி (asymmetric) விடுகிறது.

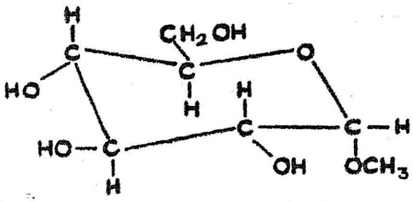
மெத்தில்-α-*d*-குளுக்கோசைடு (α = +158° உருகுநிலை 165°C)



∴ பிஷ்ஷர் அமைப்பு வாய்பாடு

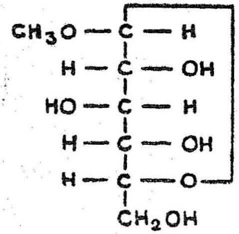


ஹாவர்த் (Haworth)- மாதிரி வாய்பாடு

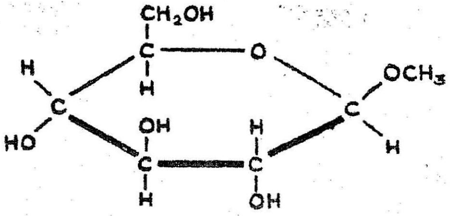


அமைப்பு வச வாய்பாடு (Conformation formula)

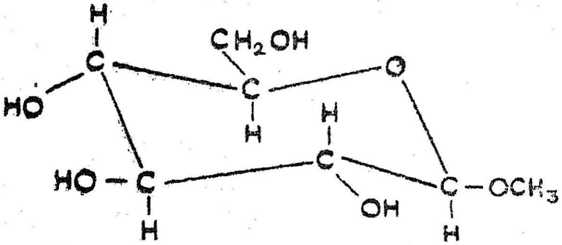
மெத்தில்-β-D-குளுக்கோசைடு (α = —33°, உருகுநிலை 107°C)



∴ பிஷ்ஷர் அமைப்பு வாய்பாடு

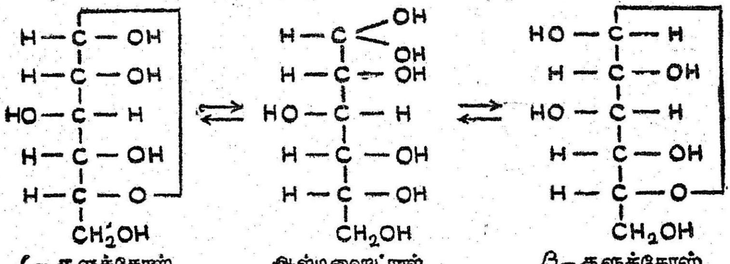


ஹாவர்த் மாதிரி வாய்பாடு



β—மெத்தில் குளுக்கோசைடுவின் அமைப்பு வச வாய்பாடு

இந்த அமைப்புகளிலிருந்து மெத்தில் குளுக்கோசைடு—CHO தொகுதியின் வினையை கொடுக்காததற்கான காரணம் நன்கு புலனாகிறது. மேலே குறிப்பிட்ட ஆக்சைடு வளையம் நிலையானதல்ல. வீரியமுள்ள கரணிகளுடன் வினைபுரியும் பொழுது ஆக்சைடு திறந்து வினையைக் கொடுக்கிறது. ஆறு உறுப்புள்ள ஆக்சைடு வளையம் குளுக்கோசுக்கு உண்டு என்பதை முதன் முதலில் விளக்கிக் காட்டியவர் 1926 ஆம் ஆண்டில் ஹாவர்த் என்பவர் ஆவர். α-குளுக்கோசிலிருந்து β-குளுக்கோசுக்கு மாற்றமடைவது ஆல்டிஹைட்ரால் என்ற இடைச் சேர்மத்தின் வழியேயாகும்.

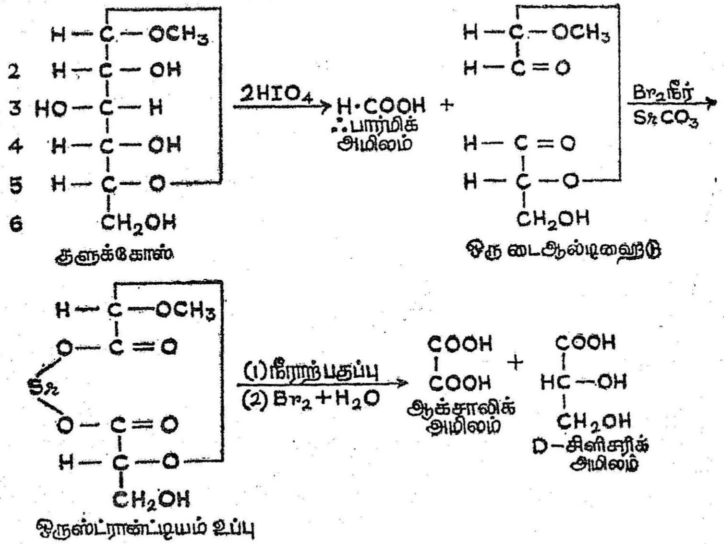


α—குளுக்கோஸ் ஆல்டிஹைட்ரால் (aldehydrol) β—குளுக்கோஸ்

(iii) வளைய அமைப்பு ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட பைரானோஸ் (pyranose) என்று நிர்ணயித்தல்

ஒரு மூலக்கூறு α-மெத்தில்-D-குளுக்கோசைடுவை இரு மூலக்கூறு பர் அயோடிக் அமிலத்தால் (periodic acid) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் 3-வது இடத்தில் இருக்கும். கரிணை ஆல்க

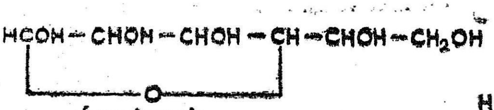
ஹால் தொகுதி ∴பார்மிக் அமிலமாக மாறும். அதற்கு அடுத்துள்ள 2-வது, 4-வது, இடங்களிலுள்ள கார்பினல் தொகுதிகள் ஆல்டிஹைடுவாக மாறும். இதன் விளைவாக ஒரு டை ஆல்டிஹைடு விளைகிறது. இது ஸ்ட்ரான்டியக் கார்பனேட்டு முன்னிலையில் புரோமின் நீரினல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு ஸ்ட்ரான்டியம் உப்பைத் தருகிறது. இதை மறுபடியும் நீராற் பகுத்து புரோமின் நீரால் (bromine water) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆக்சாலிக் அமிலமும், D–கிளிசரிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன. இதிலிருந்து வளைய அமைப்பு 5–வது கார்பன் அணுவிலுள்ள ஆக்கிஜன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கிறது என்பது தெளிவாகிறது.



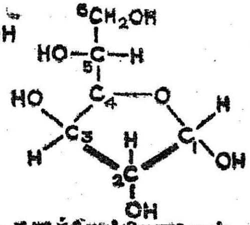
ஒரு ஸ்ட்ரான்ட்டியம் உப்பு

γ—குளுகோஸ்

ஐந்து உறுப்புள்ள வளையத்தையுடைய குளுக்கோஸ் ஐசோமர் நிலையற்றது. இதை *γ*-குளுகோஸ் என்று அழைப்பர். *d*-குளுகோசை குளிர்வெப்ப நிலையில் 1% நீரற்ற ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவையுடைய மெத்தில் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் *λ*- (methyl) குளுக்கோசைடு கிடைக்கும். இது சிரப் பாக (syrupy) விருக்கும் *γ*-குளுக்கோசின் அமைப்பு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



γ குளுக்கோஸ்

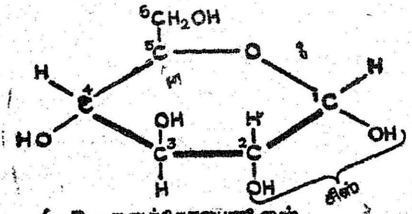


α-D-குளுக்கோஃபியூரானோஸ்
அல்லது γ-குளுக்கோஸ்.

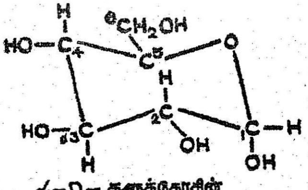
அமைப்பைப்பற்றிய முடிவு

ஹாவர்த் (Haworth) என்ற விஞ்ஞானி குளுக்கோஸ் அறுங் கோண வடிவஅமைப்பில் அதாவது பைரானோஸ் அமைப்பில் இருப்பதாக முடிவெடுத்தார். α-குளுகோசும், β-குளுகோசும் அறுங்கோண அமைப்பை பெற்றிருப்பினும் உருவ அமைப்பு (configuration) வேறுபட்டிருப்பதால் இரு ஐசோமர்களாக திகழ்கின்றன. γ-குளுக்கோசின் அமைப்பு வேறுபட்டது. மேலே காட்டியுள்ளபடி ஃபியூரானோஸ் அமைப்பையுடையது. உருவ அமைப்பும் வேருகும்.

γ-குளுகோஸ் ஒரேதளத்திலிருப்பதாக (Planar) கருதப்படுகிறது. பைரானோஸ் அமைப்பிலுள்ள α-குளுகோசும் β-குளுகோசும் (வளைய ஹைக்சேனைப்போன்று) ஒரே தளத்திலில்லாத நாற்காலி வடிவத்திலிருக்கின்றன. வளையத்திலுள்ள உறுப்புக்கள் யாவும் ஒருதளத்திலல்லாத வளையத்தில் (puckered ring) இருக்கின்றன. என்பது குறிப்பிடத்தக்கதாகும். இதை X-கதிர் ஆய்வு உறுதிப்படுத்தியுள்ளது.



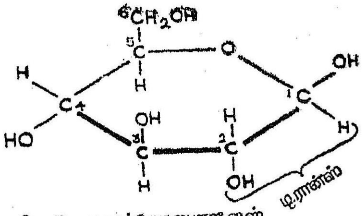
α-D-குளுக்கோபைரானோஸ்



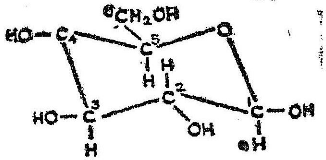
α-D-குளுக்கோசின்
அமைப்பு வச வாய்பாடு

'பைரானோஸ்' என்பது வளைய அமைப்பை குறிக்க சேர்க்கப்பட்டுள்ளது.

வளையம் தாளின் தளத்திற்கு செங்குத்தாக விருக்கிறது என்பதைக் காட்ட கோடுகள் பட்டையாக விருக்கின்றன.



β—D—குளுக்கோபைரானோஸ்



β—D—குளுக்கோசின் அமைப்புவச வாய்பாடு

20—1(b) ஃபிரக்டோஸ் (Fructose), $C_6H_{12}O_6$

இது ஒரு கீட்டோ ஹக்சோஸ். இதை பழச்சர்க்கரை (fruit-sugar) அல்லது லெவுலோஸ் (laevulose) என்று கூறுவதுண்டு. ஃபிரக்டோஸ், குளுக்கோசுடன் கலந்து பழங்களிலும், தேனிலும் கிடைக்கிறது. கருப்பஞ்சர்க்கரையை நீராற்பகுத்தால் ஃபிரக்ட்டோசும், குளுக்கோசும் கிடைக்கின்றன. சில கிழங்குகளில் காணப்படும் இனுலின் (inulin), $(C_6H_{10}O_5)n$ என்ற ஃபிரக்ட்டோசின் பலபடியிலிருந்தும் நீராற்பகுப்பால் ஃபிரக்ட்டோசைப் பெறலாம்.

தயாரிப்பு

(i) கரும்புசர்க்கரையிலிருந்து :-

சோதனைக் கூடத்தில், கரும்புச்சர்க்கரை, நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் உதவியால் நீராற்பகுக்கப்பட்டபிறகு எஞ்சியுள்ள அமிலத்தை பேரியம் கார்பனேட்டுவால் நடுநிலையாக்கினால் $BaSO_4$ வீழ்படிவாகிவிடும். இதை வடிகட்டி நீக்கிக் கிடைத்த வடிநீரை அடர்விக்கவேண்டும். அடர்வித்த கரைசலை பனிக்கட்டியால் குளிர்வித்தபிறகு கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுவை மெதுவாகக் கலந்தால், கால்சியம் ஃபிரக்ட்டோசேட்டு குறைந்த கரைதிறன் உடையதாகையால் வீழ்படிவாக பிரிகிறது. வீழ்படிவை பிரித்தெடுத்து கழுவி, நீரில் தொங்கவிட்டு, கார்பன்டை ஆக்சைடு வாயுவை அதன் ஊடே செலுத்தினால் கால்சியம் கார்பனேட்டு வீழ்படிவாகும். இதை வடிகட்டிப் பிரித்து, வடிநீரை அடர்வித்து, குளிரவைத்து ஒரு சில ஃபிரக்ட்டோஸ் படிகங்களை சேர்த்தால், படிகமாதல் தூண்டப்பட்டு

மெதுவாக ஃபிராக்டோஸ் படிகங்கள் கரைசலில் தோன்றுகின்றன. குளுக்கோசைவிட மெதுவாகவே படிகமாதல் நடைபெறுகிறது.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
குளுக்கோஸ் ஃபிரக்டோஸ்

இனுலின் ஒரு ஃபிரக்ட்டோஸ் பலபடியெனக் கருதலாம் இது உருளைக்கிழங்கு போன்ற பலவகை கிழங்குகளில் கிடைக்கிறது. இதை கார்பன்டை ஆக்சைடு கலந்த நீரால் அதி அழுத்தத்தில் நீரால் பகுத்தால் ஃபிராக்டோஸ் கிடைக்கும். மற்ரொரு முறையில் இனுலின் சுமார் ஒருமணி நேரம் நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது நீராற்பகுப்பு முடிவுக்கு வந்தவுடன் அமிலத்தை நீக்க பரைட்டா (baryta) பயன்படுத்த வேண்டும். சல்ஃபூரிக் அமிலம் $BaSO_4$ ஆக நீக்க படுகிறது. இதை வடிகட்டி எடுத்துவிட்டு வடிநீரை அடர்வித்து படிகமாக்கினால், மெதுவாக ஃபிரக்ட்டோஸ் படிகம் பிரிவதைக் காணலாம்.

$$(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$
இனுலின் ஃபிரக்ட்டோஸ்

ஃபிராக்ட்டோஸின் பண்புகள்

தனி ஆல்ஹாலிலிருந்து படிகமாக்கினால் ராம்பிக் படிகமாக பிரிகிறது. உருகுநிலை 102°—104° நீரிலிருந்து படிகமாக்கினால் $2C_6H_{12}O_6$, H_2O என்ற ஹைட்ரேட்டாக படிகமாகிறது. இது குளுக்கோசை போன்றது ஆனால் ஒளியை இடப்பக்கம் சுழற்றும் தன்மையது. இதனால் அதற்கு லெவுலோஸ் (laevulose) என்ற பெயர் வந்தது. அதன் ஒளிச்சுழற்றும் திறன் $[\alpha]D = -92°$. வலம் சுழற்றும் லெவுலேசும் இருக்கிறது ஃபிரக்ட்டோசு மற்ற எல்லா சர்க்கரைகளைக் காட்டிலும் அதிக இனிமையுள்ளது. குளுகோசைவிட சற்று மெதுவாகவே கொதித்தலுக்குட்பட்டு ஆல்கஹாலையும் கார்பன்டை ஆக்சைடுவையும் தருகிறது. மியூட்டா ரொட்டேஷனை ஃபிரக்ட்டோசும் கொடுக்கிறது. நீரில் கரைத்தவுடனேயே $[\alpha]D = -133°$ ஆகவிருக்கிறது. மெதுவாக மாற்றமடைந்து இறுதியாக $[\alpha]D = -92°$ என்ற மதிப்பைக் கொடுக்கிறது. ஃபிரக்ட்டோசை புரோமின் நீரால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய முடியாது, ஃபிரக்ட்டோசு நீரில் கரையும் ; ஆல்கஹாலில் சிறிது கரையும் ; ஈதரில் கரையாது.

பண்பறி சோதனைகள்

(I) ஃபிரக்ட்டோஸ், ஃபெஹலிங்கரைசலையும், சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலையும் ஒடுக்கும் தன்மை யது.

(ii) குளுக்கோஸ் கொடுக்கும் ஓசாசேனையே ஃபிரக்ட் டோசும் கொடுக்கிறது. ஃபிராக்ட்டோஸ் 5 நிமிடங்களில் கொடுக்கிறது.

(iii) செலிவனுஃப் சோதனை (Selivanoff's test) இச் சோதனையை எல்லா கீட்டோ ஹெக்சோஸ்களும் கொடுக்கின் றன. ரிசார்சினலின் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலை ஃபிரக்டோசுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினல் பழுப்பு நிறமான சிவப்பு வீழ்படிவு கிடைக்கிறது.

(iv) புதிதாக தயாரித்த அமோனியம் மாலிபிடேட்டு (molybdate) கரைசலுடன் சில துளிகள் அசெட்டிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துப்பிறகு அக்கலவையை சிறிதளவு ஃபிரக்ட்டோசுடன் கொதிக்க வைத்தால் கரும்பச்சை நீலக் கரைசலைக் கொடுக்கிறது.

ஃபிரக்ட்டோசின் வினைகள்

(i) கீட்டோனாக இருப்பினும் குளுக்கோசைப் போன்று ஃபெஹ்லிங் கரைசலையும் சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலையும் ஒடுக்குகிறது. இதற்கு காரணம் சுலபமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்படும் $-CO\,CH_2OH$ தொகு தியாகும்.

(ii) நைட்ரிக் அமிலம் ஃபிரக்ட்டோசை மெசோடார்ட் டாரிக் அமிலமாகவும், கிளைக்காலிக் அமிலமாகவும் ஆக்சிஜ னேற்றம் செய்கிறது. இது கீட்டோ தொகுதியிருப்பதை காட்டுகிறது.

$$\underset{\text{ஃபிரக்ட்டோஸ்}}{C_6H_{12}O_6} + 3O \longrightarrow \underset{\text{மெசோ டார்ட் டாரிக் அமிலம்}}{C_4H_6O_6} + \underset{\text{கிளைக் காலிக் அமிலம்}}{\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}}$$

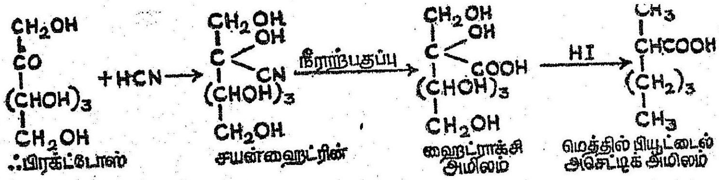
(iii) ஃபிரக்ட்டோசை ஒடுக்கினல் சம அளவில், மான்னிட்டால் (mannitol) என்ற சேர்மமும், சார்பிட்டால் என்ற சேர்மமும் கிடைக்கின்றன. இவை இரண்டும் முப்பரிமாண மாற்றியங்கள் (stereoisomers) ஆகும்.

குளுக்கோசை ஒடுக்கினல் சார்பிட்டால் மாத்திரமே கிடைக்கிறதென்பதை கவனிக்கவும்.

$$2C_6O_{12}O_6 + 4H \longrightarrow \underset{\text{மான்னிட்டால்}}{C_5H_{14}O_6} + \underset{\text{சார்பிட்டால்}}{C_6H_{14}O_6}$$

(iv) ஃபிரக்ட்டோசின் கீட்டோன் தொகுதி, HCN உடன் சயன் ஹைட்ரினையும், NH_2OH உடன் ஆக்சைடுவையும் கொடுக்கிறது.

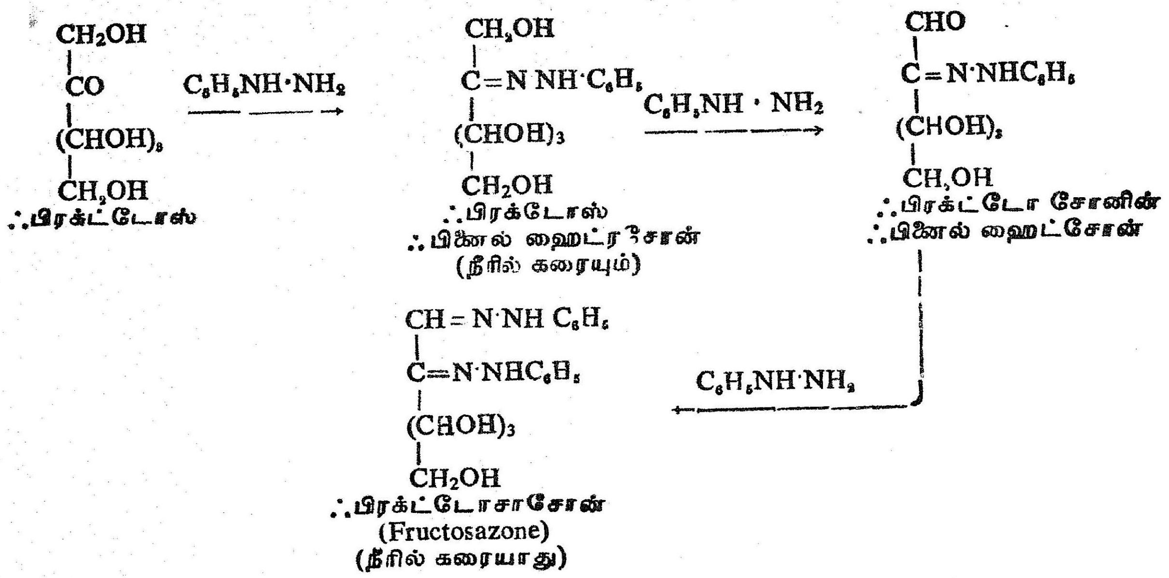
சயன் ஹைட்ரினை நீராற் பகுத்தால் ஹைட்ராக்சி அமிலம் கிடைக்கிறது. இவ்வமிலத்தை ஹைட்ரயோடிக் அமிலத்தால் ஒடுக்கினல் மெத்தில் பியூட்டைல் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து கீட்டோ தொகுதியானது ஃபிரக்ட்டோசுவின் ஒரு நுனியிலிருந்து இரண்டாவது இடத்தில் இருக்கிறதென்பது தெளிவு.



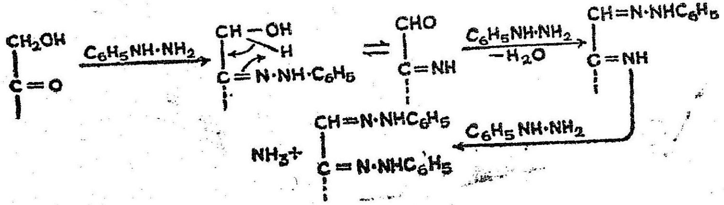
(v) சுண்ணும்பு நீருடன் ஃபிரக்ட்டோசு, கால்சியம் ஃபிரக்டோசேட்டைக் கொடுக்கிறது. இது நீரில் கரையாது. ஆனல் குளுக்கோசு, சுண்ணும்பு நீருடன் வினைபுரிந்து கொடுக்கும் கால்சியம் குளுக்கோசேட்டு நீரில் கரையும்.

(vi) சோடியம் ஹைப்போ அயோடைட்டு (sodium hypoiodite) ஆல்டோசுகளை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் ஃபிரக்டோசு போன்ற கீட்டோஸ்களை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யாது.

(vii) ஃபினைல் ஹைட்ரசைனுடன் வினை புரிந்து ஃபிரக்ட்டோசு ஓசாசோனைத் தருகிறது. இந்த ஓசாசோனும், குளுக்கோசால் கொடுக்கப்பட்ட ஓசாசோனும் ஒன்றேதான்


∴ பிரக்டோஸ்
∴ பிரக்டோஸ்
∴ பினைல் ஹைட்ரசோன்
(நீரில் கரையும்)
∴ பிரக்டோ சோனின்
∴ பினைல் ஹைட்சோன்
∴ பிரக்டோசாசோன்
(Fructosazone)
(நீரில் கரையாது)

வழிமுறை



ஃபிரக்ட்டோசின் அமைப்பு

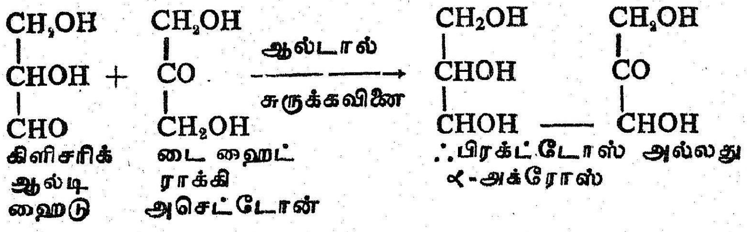
(i) பகுப்பாய்வு, மூலக்கூறு எடை எண், முதலியவைகளி லிருந்து ஃபிரக்ட்டோசின் வாய்பாடு $C_6H_{12}O_6$ ஆகும்.

(ii) அசெட்டைல் தொகுதி ஏற்றத்தினால் பென்ட்டா அசெட்டைல் வழிப் பொருளைக் கொடுக்கிறது.

(iii) நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது மூலச் சேர்மத்தை விட குறைந்த கார்பன் அணுக் களையுடைய அமிலங்களைக் கொடுக்கிறது. அவ்வாறு கிடைத்த அமிலங்கள் டார்ட்டாரிக் அமிலமும், கிளைக்காலிக் அமிலமும் ஆகும். இதிலிருந்து கீட்டோ தொகுதியிருக்கிறதென்று தெரி கிறது. ஹைட்ரஜன் சயனைடு, ஹைட்ராக்சி அமின், முதலிய வைகளுடன் வினை புரிந்து முறையே சயன் ஹைட்ரினையும், ஆக்சைடையும் கொடுப்பதால் கீட்டோ தொகுதி இருப்பது உறுதி.

(iv) ஃபிரக்ட்டோஸ் சயன் ஹைட்ரினை, நீராற் பகுத்து, பிறகு ஒடுக்கினால் மெத்தில் பியூட்டைல் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து கீட்டோ தொகுதி ஒரு நுனியிலி ருந்து இரண்டாவது இடத்தில் இருக்கிறது என்பது தெளிவு.

(v) கிளிசரிக் ஆல்டிஹைடுவை டை ஹைட்ராக்சி அசெட் டோனுடன் சுருக்கு வினைக்கு (condensation reaction) உட் படுத் தினால் ஒளி சுழற்றாத (inactive) ஃபிரக்ட்டோசைப் பெறலாம்.



இவ் வினையிலிருந்தும் கீட்டோ தொகுதி இரண்டாவது இடத்தில் இருக்கிறதாகத் தெரிகிறது.

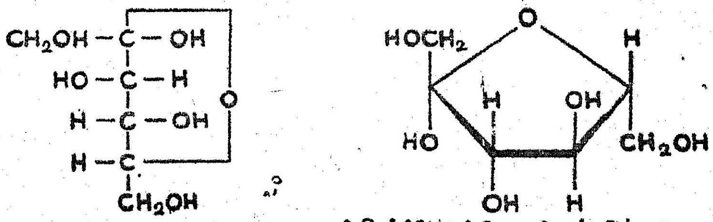
(vi) ஃபிரக்ட்டோசும், குளுக்கோசும் ஒரே ஓசாசோனைத் தருகின்றன. இதிலிருந்து இவ் விரு சேர்மங்களிலும் முதல் கார்பனிலும் இரண்டாம் கார்பனிலும் மாத்திரம் வேறுபாடு

இருக்கிறதென்றும், மூலக்கூறுகளின் மற்ற பகுதி ஒரே மாதிரி இருக்கிறதென்றும் தெரிகிறது.

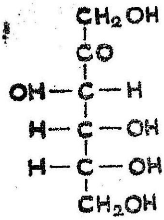
CH_2OH	CHO	
|	|	
CO	CHOH	$A = CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—$
|	|	
A	A	
ஃபிரக்டோஸ்	குளுக்கோஸ்	

(vii) ஃபிரக்டோஸ் மியூட்டா ரொட்டேஷனை கொடுக்கிறது என்பதை பண்பின் கீழ் பார்த்தோம். மேலும் இரு வித (α, β) ஃபிரக்டோசைடுகள் கொடுப்பதாகவும் தெரிகிறது. இதிலிருந்து ஃபிரக்டோசு, α-வடிவத்திலும், β- வடிவத்திலும் இருக்கிறதாகத் தெரிகிறது. ஆனால் α-ஃபிரக்டோசையும், β-ஃபிரக்டோசையும், இது வரையில் பிரித்தெடுக்கவில்லை. α, β-வடிவங்கள் ஆறு உருப்புகள் கொண்ட பைரானோஸ் அமைப்பிலிருப்பதாகத் தெரிகிறது.

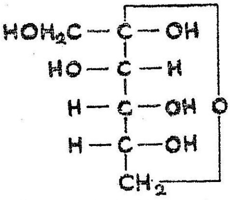
(viii) γ-பிரக்டோஸ் அதன் வழிப் பொருளாகத்தானிருக்கிறது. கருப்பஞ்சர்க்கரையை நீராற் பகுத்தால் ஃபிரக்டோ ஃபியூரானோஸ் வடிவமானது ஃபிரக்டோ பைரானோஸ் வடிவமாக மாறுவதாகத் தெரிகிறது. சேர்மத்திலிருக்கும் பொழுது ஃபிரக்டோஸ் பெரும்பாலும் γ-பிரக்டோசாகவேயிருக்கிறது.



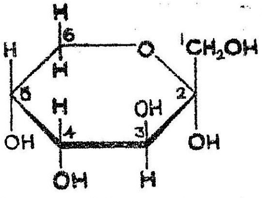
ஃபிரக்டோ ஃபியூரானோஸ் அல்லது γ-ஃபிரக்டோஸ்



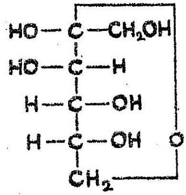
ஃபிரக்டோஸ்



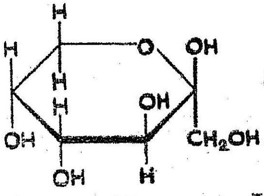
α-D-ஃபிரக்டோஸ்



α-D-ஃபிரக்டோபைரானோஸ்



β-D-ஃபிரக்டோஸ்



β-D-ஃபிரக்டோபைரானோஸ்

குறிப்பு ஃபிரக்டோஸ் *d*-குளுக்கோஸ் போன்ற உருவ அமைப்பை (configuration) உடையது. ஆகையால் ஃபிரக்டோஸ் இடப்பக்கமாக ஒளியை சுழற்றினாலும் *d*-பிரக்ட்டோஸ் என்றழைப்பது உண்டு. இது சிக்கலாகவிருப்பினும் சர்க்கரை வேதியலில் இப்பழக்கம் இருந்து வருகிறது. இதை எளிதாக்க உருவ அமைப்பைக்காட்ட பெரிய எழுத்துக்களான D-யையும் L-யையும் பயன் படுத்துவது வழக்கம். *d*-அல்லது + குறியீட்டை வலது பக்கம் ஒளி சுழற்றும் சேர்மத்திற்கும் *l*-அல்லது —குறியீட்டை இடது பக்கம் ஒளி சுழற்றும் சேர்மத்திற்கும் பயன் படுத்துகின்றனர். மேலேயுள்ள உருவ அமைப்பு வாய்பாடுகளில் D என்ற குறியீடு குளுக்கோஸ் போன்ற உருவ அமைப்பை காட்டுகிறது.

20-1 (c) குளுக்கோசிலிருந்து ஃபிரக்ட்டோசும் ஃபிரக்ட்டோசிலிருந்து குளுக்கோசும் பெறுதல்

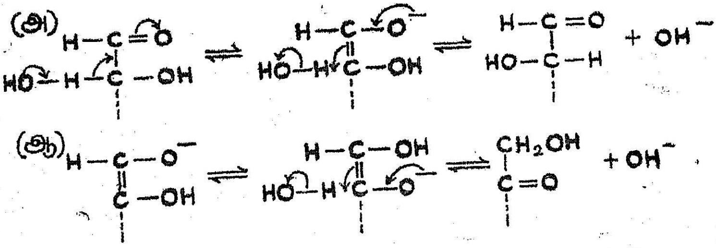
(i) லாப்ரி-டி-புருவின்-வான் எக்கென்ஸ்ட்டைன் மாற்றம் (Lobry de ;Bruyn–Van Ekenstein rearrangement)

குளுக்கோசின் நீர்த்த நீர்க்கரைசலுடன் நீர்த்த காரக் கரைசல் அல்லது அமினோ வினைபுரிசச் செய்தால் D(+)—குளுக்கோஸ் D (+)— மன்னோஸ், D (—)— ஃபிரக்ட்டோஸ் முதலிய மூன்றும் கிடைக்கிறது.

ஃபிரக்ட்டோசின் நீர்த்த கரைசலுடன் நீர்த்த காரக் கரைசலை வினைபுரியச் செய்தால் D(+) — குளுக்கோஸ், D(+)—மன்னோஸ், D(—)—ஃபிரக்ட்டோஸ் கிடைக்கிறது.

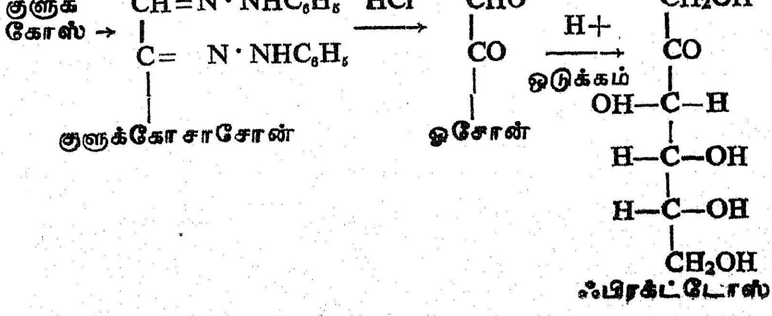
மன்னோசின் நீர்த்த கரைசலை இவ்வினைக்குட் படுத்தினாலும் இதே கலவை விளைகிறது.

1958ஆம் ஆண்டில் ஸ்பீக் (speak) என்பவர் இதற்கு ஒரு வழி முறை (mechanism) வகுத்தார். அது பின் வருமாறு

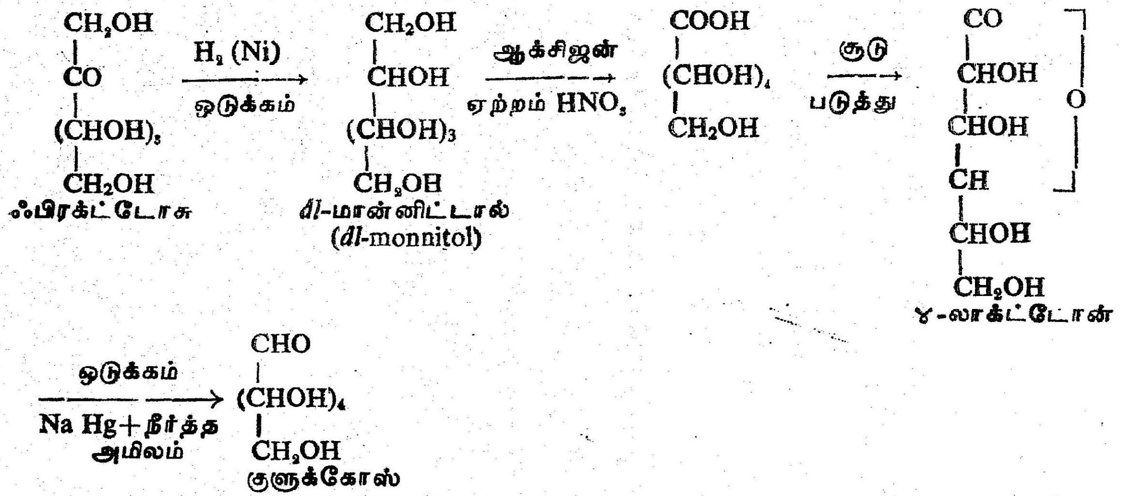


(ii) ஓசாசோன் வழியாக ஆல்டோசிலிருந்து கீட்டோஸ்

முதலில் ஆல்டோசை ஓசாசோனாக மாற்றிக் கொள்ள வேண்டும். ஓசாசோனை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் நீராற் பகுப்புக்கு உள்ளாக்கினால் ஓசோன் (osone)கிடைக்கிறது ஓசோனை சின்க்—அசெட்டிக் அமிலக்கலவையால் ஒடுக்கினால் ஆல்டிஹைடு தொகுதி உடனே ஒடுக்கப்பட்டு கீட்டோஸ் விளைகிறது



(iii) ஓசாசோன் வழியாக கீட்டோசிலிருந்து ஆல்டோசு



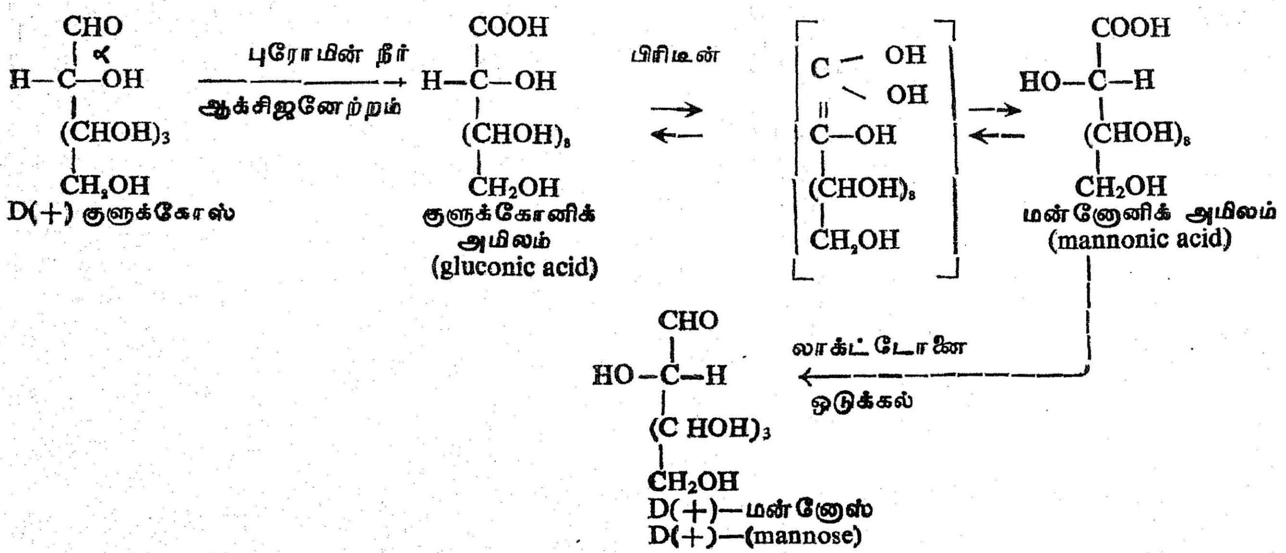
20-1- (d) எப்பிமர் ஆதல் (Epimerisation)

அனேக சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் சேர்மத்தில் இருக்கும் பொழுது, ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் உருவ அமைப்பு (configuration) மாத்திரம் மாற்றமடைவதற்கு எப்பிமர் ஆதல் எனப் பெயர்.

ஒரே ஓசாசோனைக் கொடுக்கும் ஆல்டோஸ்களை எடுத்துக்கொண்டால் அவைகளின் α-கார்பனைத் தவிர மற்ற சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களின் உருவ அமைப்புகளில் மாற்றமிராது. ஏனெனில் ஆல்டி-

ஹைடு தொகுதியும், ∝-கார்பன் அணுவும், மாத்திரமே ஓசாசோன் வினையில் பங்கு கொள்கின்றன. இந்த ஆல்டோஸ்களை எப்பிமர்கள் (Epimers) என்று கூறுவது வழக்கம்.

குளுக்கோசும், மன்னோசும் எப்பிமர்கள் குளுக்கோசிலிருந்து ஈறல் வடிவத்தின் வழியாக எப்பிரமான மன்னோசை கிடைக்கப் பெறலாம். இம்மாற்றம் ஆல்டோனிக் அமிலத்தின் வழியாக நடைபெறுகிறது. 1890ஆம் ஆண்டில் ஃபிஷ்ஷர் (Fischer) இம்முறையைக் கையாண்டார், ஆல்டோனிக் அமிலத்தை பிரிடீனுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினல் மூல அமிலமும் அதனுடைய எப்பிமரும் சம நிலையில் விளைகின்றன. இவைகளைப் பிரித்து எப்பிமர் அமில லாக்ட்டோனை, சோடியம் ரசக்கலவையும் நீர்த்த அமிலமும் கலந்த கலவையால் ஒடுக்கினல். ஆல்டோஸ் (எப்பிமர்) கிடைக்கிறது.

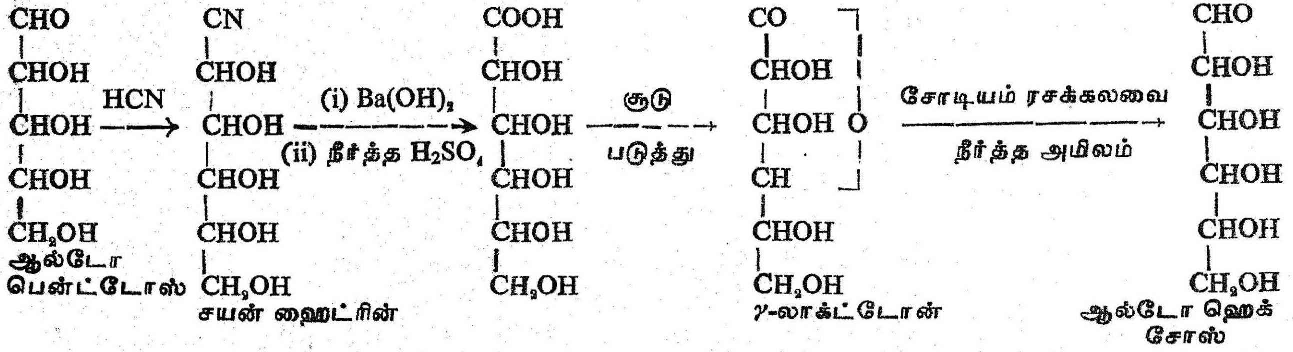


20-1-(e) *படிவரிசை ஏற்றம்* (Ascent in series)

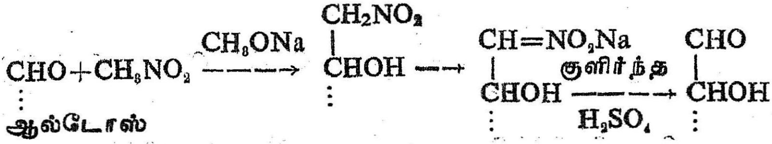
(i) *காலனி வினை* (Kilani reaction)

இவ்வினையை பயன்படுத்தி ஆல்டோ பென்ட்டோசிலிருந்து ஆர்டோடெக்கோஸ் (aldodecose) வரை படி வரிசை ஏற்றம் செய்யப்பட்டிருக்கிறது. இவ்வினையில் ஆல்டோஸ் நீர்த்த ஹைட்ரோ சயானிக் அமிலத்தில் கரைக்கப்படுகிறது. வினைந்த சயன் ஹைட்ரின் பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுவால் நீராற் பகுக்கப்படுகிறது. வேண்டிய அளவு நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து கிடைத்த $BaSO_4$ வீழ் படிவை வடிகட்டி பிரித்தெடுத்த பிறகு, கிடைக்கும் வடிநீரில் எடுத்துக் கொண்ட ஆல்டோசை விட ஒரு கார்பன் அணு அதிகமுள்ள பல் ஹைட்ராக்சி அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை ஆவியாக்கி உலரும் வரை காய்ச்சினுல் γ-லாக்ட்டோன் கிடைக்கிறது. இதை சோடியம் ரசக்கலவையும் மிகச் சிறிய அளவு அமிலமும் கலந்த கலவையால் ஒடுக்கினுல் ஆல்டோஸ் கிடைக்கிறது. வினைச்சல் சுமார் 35% எடுத்துக் கொண்ட ஆல்டோஸ் பென்ட்டோஸ் ஆகவிருந்தால் கடைசியில் கிடைப்பது ஹெக்சோசாகவிருக்கும்-

1951ஆம் ஆண்டில் ஹட்சன் (Hudson) என்பவர் ஹைட்ரோசயானிக் அமிலத்திற்கு பதில் சோடியம் சயனைடுவைப் பயன்படுத்தினுர். இதில் வேறு எப்பிமர் அதிகமாக கிடைத்தது. இரண்டு எப்பிமர்கள் ஒருங்கே கிடைக்கிறதென்றுலும் ஒவ்வொரு வினை வழியாலும் வெவ்வேறு எப்பிமரே அதிகமாக கிடைக்கிறது.

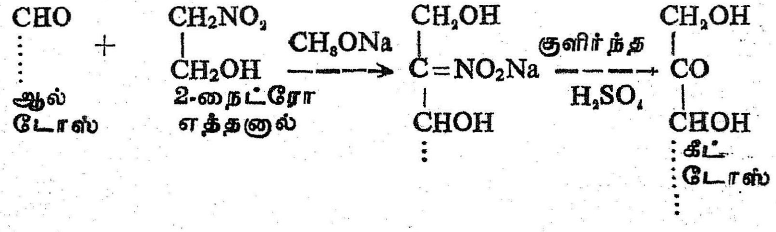


(ii) *சோடன், ஃபிஷ்ஷர் முறை* (Sowden and Fischer method) ஆல்டோஸ் நைட்ரோ மீத்தேனுடன், சோடியம் மெத்தாக்சைடுவின் மெத்தனால் கரைசலின் முன்னிலையில், வினை புரிந்து 1-நைட்ரோ-1—டி ஆக்சி-சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதிலும் இரண்டு சுப்பிமர்கள் உண்டு. ஒவ்வொன்றையும் பிரித்து சோடியம் உப்பாக மாற்றி 60% நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் குளிர்ந்த நிலையில் நீராற் பகுத்து ஒரு கார்பன் அணுவை அதிகமாகவுடைய ஆல்டோஸ் கிடைக்கப் பெறுகிறது. இம் முறையால் கிடைத்த எப்பிமர்களின் விகிதம் கிலானி முறையால்



கிடைத்த எப்பிமர்களின் விகிதத்திற்கு தலை கீழாகவிருக்கும்.

நைட்ரோ மீத்தேனுக்கு பதிலாக 2- நைட்ரோ எத்தனாலை மேலுள்ள வினையால் சௌடன் பயன்படுத்தினார். விளைந்தது இரண்டு கார்பன் அணுக்களை அதிகமாகவுடைய கீட்டோசாகும்.



(iii) *கோச்சட்காவ்* (Kochetkov) *முறை*

இம் முறையால் 1965 ஆம் ஆண்டில் கோச்சட்காவ் என்ற விஞ்ஞானியும் மற்றவர்களும் கார்பித்தாக்சி மெத்திலீன் பாஸ்போரேன் (carbethoxy methylen phosphorane) என்ற சேர்மத்துடன் ஆல்டோசை வினை புரியச் செய்து இரண்டு கார்பன் அணுக்கள் அதிகமாய்க் கொண்ட ஆல்டோசை பெற்றார்கள்.

கார்பித்தாக்சி மெத்திலீன் பாஸ்போரேன் ஆலடிஹைடு தொகுதியுடன் சுருக்க வினை புரிந்து அடைபடாத சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. அடைபடாத சேர்மத்தை ஆஸ்மியம் டெட்ராக்

சைடுவின் பர்க்குளோரிக் அமிலக் கரைசலுடன் வினை புரிவித்தால் ஹைட்ராக்சைடு தொகுதி புகுத்தப்பட்டு γ-லாக்ட்டோன் விளைகிறது. γ-லாக்ட்டோனை சோடியம் ரசக்கலவை அல்லது சோடியம் போரோ ஹைட்ரைடுவால் ஒடுக்கினால் ஆல்டோஸ் கிடைக்கிறது. இது மூல ஆல்டோசை விட இரு கார்பன் அணுக்கள் அதிகமாக உடையது.

$$R{\cdot}CHO + (C_6H_5)_3P = CH{\cdot}COO_2H_5$$

ஆல்டோஸ் கார்பித்தாக்சி மெத்திலீன் பாஸ் போரேன்

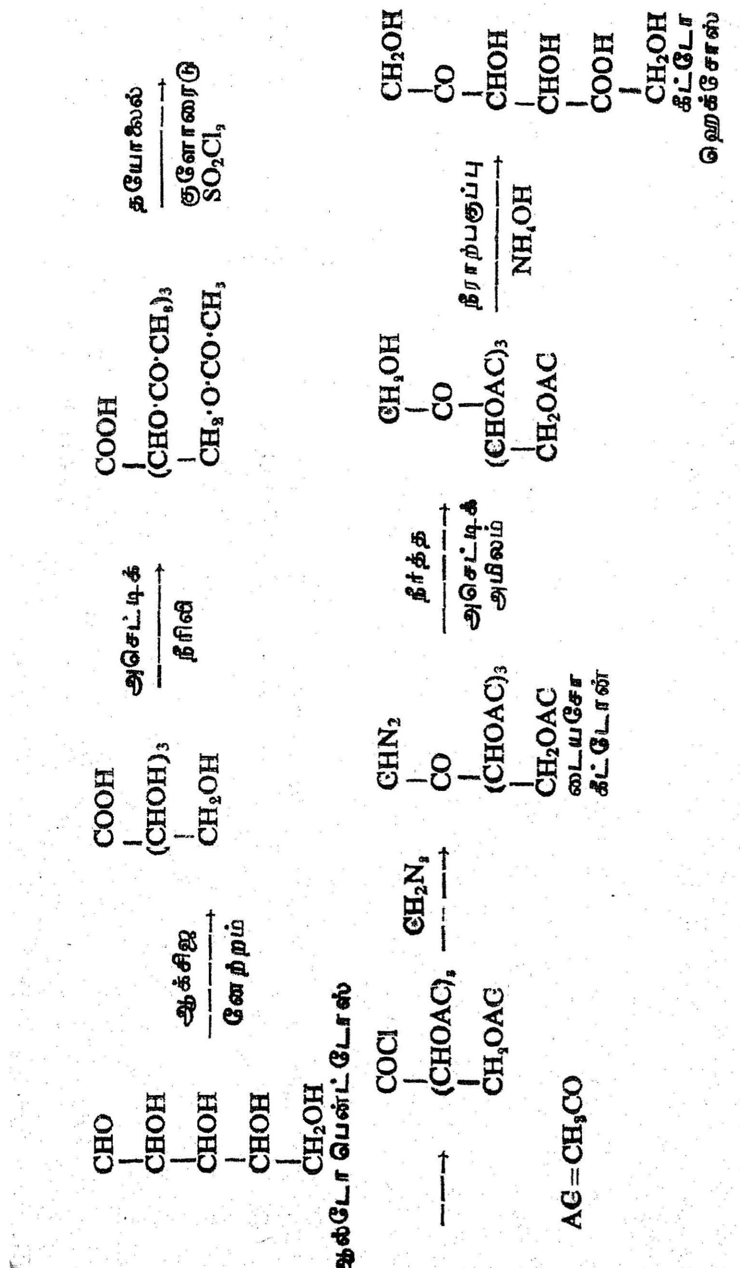
$$\longrightarrow R{\cdot}CH{=}CHCOOC_2H_5 + (C_6H_5)_3PO$$

$$R{\cdot}CH{=}CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[HClO_4]{O_3O_4} \underset{OH}{R{\cdot}CH}-\underset{OH}{CH}-COOH$$

$$\underset{OH}{R{\cdot}CH}-\underset{OH}{CH}-COOH \xrightarrow[\text{ஒடுக்கம் } Na/Hg \text{ அல்லது } NaBH_4]{\text{லாக்ட்டோன்வழியாக}} R{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}CHO$$

(iv) *டைஅசோ மீத்தேன் முறை*

இம்முறையில் ஆல்டோசு, அமிலமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு, அமில குளோரைடுவாக மாற்றப் படுகிறது. அமில குளோரைடு டை அசோ மீத்தேனுடன் வினை புரிந்து டை அசோ கீட்டோனைத் தருகிறது. இதை நீர்த்த அசெட்டிக் அமிலத்தால் சிதைத்தால் ஒரு கார்பன் அணு அதிகமுள்ள கீட்டோஸ் கிடைக்கிறது. வினையின் பொழுது ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் அசெட்டைல் ஏற்றத்தால் காப்பாற்றப் படுகின்றன. வினை முடிந்ததும் அத் தொகுதிகள் யாவும் அமோனியாவால் நீராற் பகுத்து நீக்கப்படுகின்றன. அடுத்தப் பக்கத்தில் காண்க;

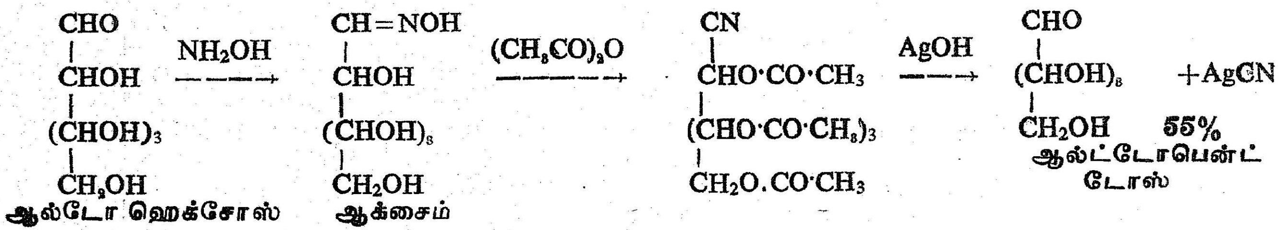

CHO
CHOH
CHOH
CHOH
CH2OH
ஆல்டோ பென்ட்டோஸ்
ஆக்சிஜனேற்றம்
COOH
(CHOH)3
CH2OH
அசெட்டிக் நீரிலி
COOH
(CHO·CO·CH3)3
CH2·O·CO·CH3
தயோகைல் குளோரைடு SO2Cl2
COCl
(CHOAC)3
CH2OAC
CH2N2
CHN2
CO
(CHOAC)3
CH2OAC
டையசோ கீட்டோன்
நீர்த்த அசெட்டிக் அமிலம்
CH2OH
CO
(CHOAC)3
CH2OAC
நீராற்பகுப்பு NH4OH
CH2OH
CO
CHOH
CHOH
COOH
CH2OH
கீட்டோ ஹெக்சோஸ்
AC=CH3CO

20-1. (f) *படி வரிசை இறக்கம்* (descent in series)

படி வரிசை இறக்கத்திற்கான முறைகள் யாவும் ஆல்டோசுவிலிருந்து தோன்றுகிறது. ஆகையால் ஒரு கீட்டோசை படி இறக்கம் செய்ய வேண்டுமானால் அதை முதலில் ஆல்டோசாக மாற்றிய பிறகே முடியும்.

(i) *வோல் முறை* (Wohl's method) (1893)

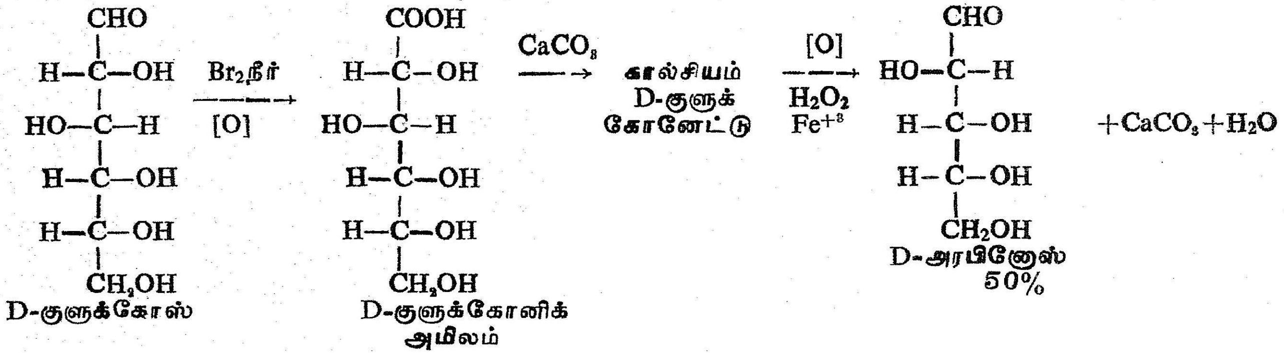
ஆல்டோ ஹெக்சோஸ், ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினை புரிந்து ஆக்சைமைத் தருகிறது. ஆக்சைமை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் வினை புரிவித்தால், ஆக்சைமின் நீர் நீக்கப்பட்டு சயனைடு விளைகிறது அது பொழுதே சேர்மத்திலுள்ள ஐந்து ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளும் அசெட்டைல் ஏற்றம் அடைகின்றன. பிறகு அசெட்டைல் வழிப்பொருள், சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தப்படுகிறது. இவ் வினையில்—CN தொகுதி முழுவதுமாக ஹைட்ரஜன் சயனைடுவாக நீக்கப் படுவதுடன், அசெட்டைல் தொகுதிகளும் நீராற் பகுப்பால் நீக்கப்படுகின்றன. கடைசியாக விளைவது ஆல்டோ பென்ட்டோஸ் (aldopentose).



1917 ஆம் ஆண்டில் செம்ப்லென் (Zemplen) என்பவர் சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலுக்கு பதிலாக சோடியம் மெத்தாக்சைடுவின் குளோரோஃபார்ம் கரைசலை பயன் படுத்தினர். விளைச்சல் 65%க்கு அதிகமாகிறது.

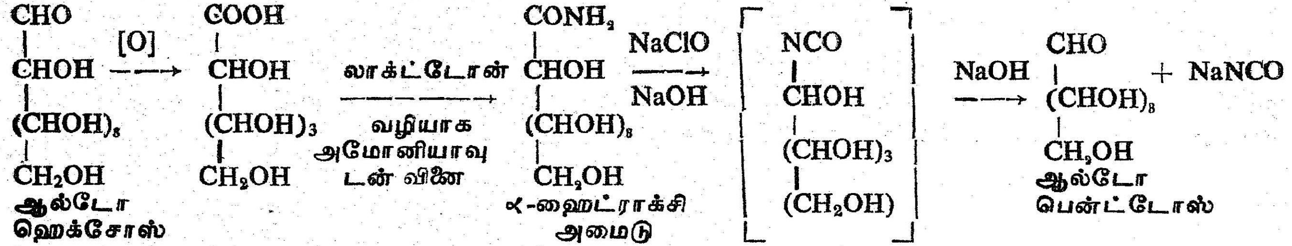
(ii) ருஃப்முறை (Ruff's method)

ஆல்டோ ஹெக்சோஸ் புரோமின் நீரால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு ஆல்டோனிக் அமிலத்தைக் (aldonic acid) கொடுக்கிறது. இவ்வமிலத்தின் கால்சியம் உப்புவை, பென்ட்டன் வினை பொருள் (Fenton's reagent) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து ஆல்ட்டோ பென்ட்டோசாக மாற்றுகிறது.



(iii) வீர்மன் வினை (Weerman's reaction)

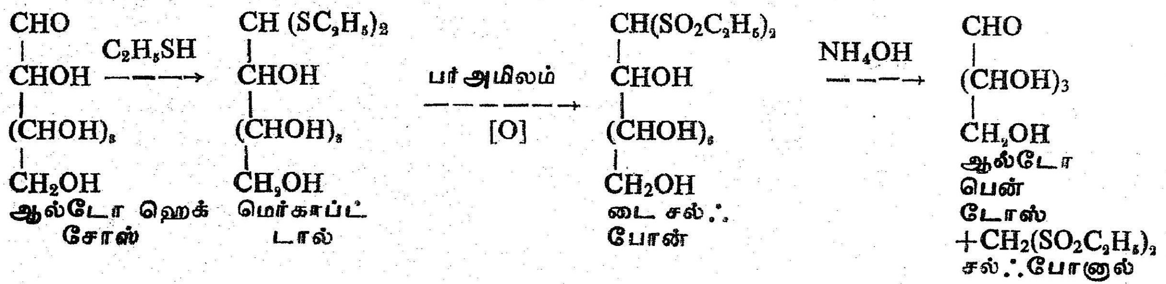
ஆல்டோசு அமிலமாக மாற்றப்பட்டு அமைடுவைத் தருகிறது. α-ஹைட்ராக்சி அல்லது α-மெத்தாக்சி அமைடுவை சோடியம் ஹைப்போ குளோரைட்டுடைய குளிர்ந்த நீர் கரைசலுடன் வினை புரியச் செய்தால் ஒரு கார்பன் அணு குறைக்கப்படுகிறது. ஆல்டோசு விளைகிறது.



இவ் வழி முறையை ஆல்ட் (Ault), ஹாவர்த் (Haworth), ஹிர்ஸ்ட் (Hirst) என்ற மூவரும் 1934 ஆம் ஆண்டில் வெளியிட்டனர்.

(iv) *மக்டனல்டு (Macdonald) முறை*

ஆல்டோ ஹெக்சோஸ் தயோ ஆல்கஹாலுடன் வினை புரிந்து மர்காப்ட்டாலைத் (mercapta) தருகிறது. இதை பர் அமிலத்தால் (per acids) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டைசல் ஃபோன் விளைகிறது. இதை அமோனியாவுடன் வினை புரிவித்தால் ஒரு கார்பன் குறைவான ஆல்டோ பென்ட்டோசு கிடைக்கிறது.



(v) 1954 ஆம் ஆண்டில் பெர்லின் என்பவர் ஆல்டோசை நேராகவே லெட்டெட்ரா அசெட்டேட்டுவால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் ஒரு கார்பன் குறைவான ஆல் டோசு கிடைக்கும் என்று காட்டினர். லெட்டெட்ரா அசெட் டேட்டுவுக்கு பதில் சோடியம் பிஸ்மத்தேட்டையும் பயன் படுத் தலாம். இம் முறையை பயன்படுத்தி பெர்லின் (Perlin) D-மன்னோசு என்ற ஹெக்சோசை D-அரபினோஸ் என்ற பென்ட் டோசாக மாற்றினர். விளைச்சல் சுமார் 35%

20–2. டைசக்கரைடுகள் (Di saccharides)

டைசக்கரைடுகள், இரண்டு மூலக்கூறு மானோசக்கரைடு கள் சேர்ந்து விளைந்த நீரிலி (anhydride) யாகும். இரண்டு மூலக் கூறு மானோ சக்கரைடுகளும் வெவ்வேருகவுமிருக்கல்ாம், ஒரே மாதிரியாகவுமிருக்கலாம். ஒன்று கீட்டோசும் மற்றொன்று ஆல்டோசுமாகவிருக்கலாம். எல்லாச் சர்க்கரைடுகளிலும் ஒரு கூறு குளுக்கோசுவாகவிருக்கும் மற்றொரு கூறு ஹெக்சோசாகவு மிருக்கும். பெண்டோசாகவுமிருக்கும். முக்கிய டைசக்கரைடு கள் சுக்ரோஸ் அல்லது கரும்புச் சர்க்கரை, மால்ட்டோஸ் அல்லது மால்ட்சர்க்கரை, லாக்டோஸ் அல்லது பால் சர்க்கரை. டைசாக்கரைடுகள் இனிப்பானவை. நீரில் கரைபவை. படிகங் களாக படிபவை. யீஸ்ட்டினுல் நொதித்தலுக்கு உட்படுத்த முடியாது. முதலில் நீராற்பகுத்து மானோசக்கரைடுவாக ஆன பிறகே யீஸ்ட்டு அதை நொதித்தலுக்கு உட்படுத்தும். ஆல்டி ஹைடு அல்லது கீட்டோன் தொகுதி சேர்க்கையில் ஈடுபட்டு விடுவதால், ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன் தொகுதியே தனியாக இருக்கமுடியும். சில சமயங்களில் இரண்டு தொகுதி களுமே சேர்க்கையில் ஈடுபட்டு விடும். அம்மாதிரி ஈடுபட்டிருந் தால் டைசக்கரைடு ஒடுக்கும் வினைகளை கொடுக்காது. ஒரு தொகுதி தனியாகவிருக்கும் டைசக்கரைடுகள் ஒடுக்கும் வினை களை கொடுக்கும். மியூட்டாரொட்டேஷனையும் கொடுக்கும். மால்ட்டோஸ், செல்லோபயோஸ், லாக்ட்டோஸ் முதலிய டை சக்கரைடுகள் ஃபெஹலிங்கரைசலை ஒடுக்குகின்றன. சுக்ரோஸ் என்ற டைசக்கரைடு ஒடுக்கவினையை கொடுக்காத சர்க்கரை யாகும்.

டைசக்கரைடுகளை நிராற்பகுக்க என்சைம் (enzyme) அல்லது கொதிக்கும் நீர்த்த அமிலத்தை பயன் படுத்தலாம்.

20—2 (a)—சுக்ரோஸ் அல்லது கரும்புச்சர்க்கரை அல்லது பீட்சர்க்கரை

$C_{12}H_{22}O_{11}$ என்ற வாய்ப்பாடையுடைய சுக்ரோஸ் 15% வரை கரும்பிலும், சற்று குறைந்த அளவில் பீட்ருட் கிழங்கிலும்

இருக்கிறது. கரும்பை உருளைகளின் இடையில் கொடுத்து பிழிந்து கருப்பஞ்சாறு எடுக்கிறார்கள். பிழிந்த பிறகு சக்கையை தண்ணீரால் நனைத்து மேலும் இரண்டு மூன்று தடவை பிழிந்து சாறு நீக்கப்படுகிறது. பீட்ருட்டை பொடியாக வெட்டி தூளாக்கி விரவுதல் மூலமாக நீர்க்கரைசல் எடுக்கப் படுகிறது. சாற்றை (கரும்பிலிருந்து வந்த சாருகவிருந்தாலும், பீட்ருட்டி லிருந்து இறக்கிய சாறுவாகவிருந்தாலும்) சுண்ணும்புடன் சேர்த்து நடுநிலையாக்கினால் கரிம அமிலம் நடுநிலையாக்கப்பட்டு புரதமும் திரிந்து, படியும். வடிகட்டிப் பிரிந்து பிறகு வடிநீரில் கார்பன்டை ஆக்சைடுவைச் செலுத்தினால் அதிகமாகவுள்ள கால்சியம், கால்சியம் கார்பனேட்டாக நீக்கப்படும். வீழ்படிவை நீக்கி வடிநீரை அடர்வித்து படிகமாக்கினால் சுக்ரோஸ் படிக மாகிப்படியும்: படிகத்தை தூய்மையாக்க அதை நீரில் கரைத்து மறுபடியும் சுண்ணும்புடன் வினைபுரிவித்து, கரியால் நிறத்தை நீக்கி, மறுபடியும் படிகமாக்கினால் தூயவெள்ளை சுக்ரோஸ் படிகம் (99. 8 — 99 % தூய்மை) பிரிகிறது. படிகத்தைப் பிரிக்க மைய விலக்குப் பொறி (centrifuge) யைப் பயன் படுத்துகிறார்கள். படிகத்தை எடுத்தபிறகு எஞ்சியுள்ள பாகு, கழிவுப்பாகு (molasses) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது.

சுக்ரோசின் பண்புகள்

நிறமற்ற மானோ கிளினிக்படிகத்தைக் கொடுக்கிறது. நீரில் கரையும் தனி ஆல்கஹாலிலும், ஈதரில் கரைவதில்லையென்றே கொள்ளலாம். உருகுநிலை 180° C உருகுநிலைக்குமேல் சூடு படுத்தினால் பழுப்புநிற 'கராமல்' (caramel) கிடைக்கிறது, அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம் அதை கரியாக்குகிறது. சுக்ரோஸ் வலம் சுழற்றும் தன்மையது $[\alpha]D = + 66.5°$. (i) நீர்த்த அமிலத்தால் நீராற் பகுத்தால் சமமூலக் கூறு அளவில் D(+)—குளுக்கோசை யும், D(—) ஃபிரக்டோசையும் கொடுக்கிறது. D(—) ஃபிரக்டோ சின் ஒளிச் சுழற்றும் திறன் குளுக்கோசைவிட அதிகமானதால் கிடைக்கும் குளுக்கோஸ்—ஃபிரக்டோஸ் கலவை, இடம் சுழற் றும் தன்மையதாகவிருக்கிறது. ஆகையால் இந்த நீராற் பகுப் புக்கு கரும்புச் சர்க்கரையின் இடவலமாற்றம் (inversion of cane) sugar) எனப்பெயர் வழங்கப்படுகிறது. கலவையை இடவல சர்க்கரை (invert sugar) என்று அழைப்பர். சுக்ரோசை நீராற் பகுக்கும் என்சைம், இன்வர்ட்டோஸ் (invertose) என்று அழைக் கப் படுகிறது.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[\text{அல்லது இன்வர்ட்டேஸ்}]{\text{நீர்த்த அமிலம்}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

சுக்ரோஸ் — D(+)- குளுக்கோஸ் — D(—)ஃபிரக்ட்டோஸ்

$[\alpha]^{20}_{D} = +66{\cdot}4^\circ$ $[\alpha]^{20}_{D} = +52^\circ$ $[\alpha]^{20}_{D} = -93^\circ$

இடவலசர்க்கரை $[\alpha]^{20}_{D} = -20^\circ$

(ii) அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலம்: சுக்ரோசை ஆக்சாலிக் அமில மாக மாற்றுகிறது. (iii) சுண்ணாம்பு நீர் பரைட்டா முதலியவை சுக்ரோசை, நீரில் குறைந்த அளவில் கரையும் தன்மையுள்ள சுக்கரேட்டுகளாக (saccharates) மாற்றுகின்றன. சுண்ணாம்புநீர் கொடுக்கும் சுக்கரேட்டின் வாய்பாடு $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO, $2H_2O$ (iv) சுக்ரோஸ் ஒரு ஒடுக்கும் சர்க்கரையில்லை. (v) மியூட்டா ரொட்டேஷனை கொடுப்பதில்லை (vi) ஆக்சைம் ஓசாசேன் முதலிய வழிப்பொருள்களை கொடுப்பதில்லை. (vii) சுக்ரோசை காரக்கரைசலில் கட்டுக்கடங்கிய ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் D-அரபானிக் அமிலம் (D-arabanic acid) கிடைக்கிறது (viii) சுக்ரோசை ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் மான்னிட்டால் (mannital) என்ற பல்ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலையும் சார்பிட்டால் (Sarbital) என்ற மற்றொரு பல்ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலையும் விளைவிக்கிறது. இவைகளை பின்ன படிக முறையால் பிரிக்கலாம் (ix) அசெட்டிக் நீரிலி—சோடியம் அசெட்டேட்டு கலவையுடன் வினைபுரிந்— ஆக்ட்டா — அசெட்டைல் (octa acetyl) வழிப்பொரிளைக் கொடுக்கிறது.

பண்பறி சோதனை

(i) சுக்ரோஸ் ஃபெஹ்லிங் கரைசலை ஒடுக்குவதில்லை. சுக்ரோசை நீர்த்த அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தி நீரால் பகுத்து பிறகு ஃபெஹ்லிங் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஒடுக்கம் வினை நடைபெறுகிறது.

(ii) காரக்கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினல் சுக்ரோஸ் கரைசல் கருப்பாவதில்லை.

(iii) அறை வெப்ப நிலையில் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம் சுக்ரோசை கரியாக்குகிறது.

(iv) ஆக்ட்டா-அசெட்டேட்டு வழிப் பொருளின் உருகு நிலை 67°C

எடையை நிர்ணயித்தல்

(i) சர்க்கரை தொழிற்சாலையில் கரைசலிலுள்ள சர்க்கரையை நிர்ணயிக்க போலரிமீட்டரால் ஒளி சுழற்றும் அளவு கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது.

(ii) சுக்ரோசை முதலில் நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் நீராற் பகுத்து பிறகு ஃபெஹ்லிங் கரைசலின் உதவியால் அடர்வை நிர்ணயிக்கலாம். இது குளுக்கோசின் எடையை நிர்ணயிக்கும் முறைக்கு ஒப்பானது.

(iii) கரைசலின் ஒளி விலகல் எண் (refractive index) அதன் அடர்வை பொருத்தது. ரிஃப்ராக்ட்டோ மீட்டர் (refracto meter) உதவியால் ஒளி விதகல் எண்ணை அளந்து அதிலிருந்து கரைந்திருக்கும் எடையை நிர்ணயிக்கலாம்.

சுக்ரோஸ், குளுக்கோஸ், ஃப்ரக்ட்டோஸ் முதலியவைகளின் பண்புகளை ஒப்பிடுதல்.

	சுக்ரோஸ்	குளுக்கோஸ்	ஃப்ரக்ட்டோஸ்
உருகு நிலை	180°C	148°C (நீரற்றது)	102°C—104°C
$[\alpha]_D$	+66·4°C	+ 52·5°C (இறுதி)	—92°C (இறுதி)
மியூட்டா ரொட்டேஷன்	மியூட்டா ரொட்டேஷன் இல்லை	உண்டு	உண்டு
ஃபெஹ்லிங் கரைசல்	ஒடுக்கவில்லை	ஒடுக்குகிறது	ஒடுக்குகிறது
நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம்	ஆக்சாலிக் அமிலம்	சக்கரிக் அமிலம்	மெசோ டார்ட்டாரிக் அமிலமும் கிளைக்காலிக் அமிலமும்
அமோனியம் மாலிபிடேட்டுடன் சூடுபடுத்தல்	நிறம் இல்லை	10 நிமிடத்திற்கு பிறகு வெளுத்த நீல நிறம்	4 நிமிடத்தில் பச்சையும் நீலமும் கலந்த நிறம்
ஈதரில் கரைவது	கரைவதில்லை	கரைவதில்லை	கரையும்
ஃபினைல் ஹைட்ரசைன்	வினையில்லை	ஒசாசோன் விளைகிறது.	ஒசாசோன் விளைகிறது.

பயன்கள்

ஆற்றலைக் கொடுக்கும் ஆகாரமாகப் பயன்படுகியது. சோப்பை ஒளி புகக் கூடியதாக்க பயன்படுத்துகிறார்கள். சுக்ரோசின் ஆக்ட்டா அசெட்டேட்டு குழைவுத் தன்மையை கொடுக்க வல்லது. (plasticizer) காகிதத்தை ஒளி புகுந்தன்மையதாக்குகிறது. நூலை கடினமாக்க பயன்படுத்துகிறார்கள். சுண்ணும் புக்கலவையின் இழுவன்மையை (tensile strength) அதிகரிக்க சுக்ரோசை கலப்பதுண்டு.

சுக்ரோசின் அமைப்பு

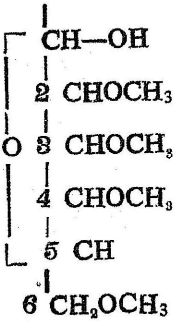
(i) தனிப் பண்பறி முறையிலிருந்தும், மூலக்கூறு எடை எண்ணிலிருந்தும், சுக்ரோசின் வாய்பாடு $C_{12}H_{22}O_{11}$

(ii) நீராற் பகுத்தலில் ஒரு மூலக்கூறுகுளுக்கோசும், ஒரு மூலக்கூறு ஃபிரக்ட்டோசும் விளைவதால் ஆக்சிஜன் வழியாக இவ்விரண்டும் பிணைக்கப்பட்டுருக்கின்றன என்பது தெரிய வருகிறது.

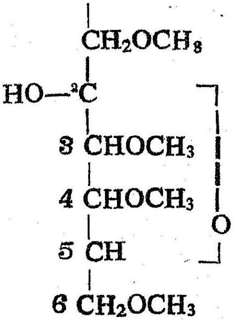
(iii) சுக்ரோஸ் ஆக்ட்டா-அசெட்டைல் வழிப்பொருளை கொடுப்பதால் 8 –OH தொகுதிகள் சேர்மத்தில் இருப்பதாகத் தெரிகிறது.

(iv) சுக்ரோஸ் ஒரு ஒடுக்கும் தன்மையுள்ள சர்க்கரை அல்ல. ஹைட்ரசோனையோ, ஓசாசோனையோ, ஆக்சைமையோ கொடுப்பதில்லையாதலால் குளுக்கோசின் முதலாவது கார்பனும் (ஆல்டிஹைடுவினுடையது) ஃபிரக்ட்டோசின் இரண்டாவது கார்பனும் (கீட்டோனுடையது) ஆக்சிஜன் வழியாக இணைக்கப்பட்டிருக்க வேண்டும்,

(v) சுக்ரோசை மெத்தில் தொகுதி ஏற்றத்திற்கு (methylation) உட்படுத்தினுல் ஆக்ட்டா மெத்தில் வழிப் பொருள் கிடைக்கிறது. இதை நீராற் பகுத்தால் 2,3,4,6-டெட்ரா மெத்தில் குளுக்கோசும்; 1,3,4,6-டெட்ரா மெத்தில் ஃபிரக்ட்டோசும் கிடைக்கின்றன. இதிலிருந்து சுக்ரோசிலுள்ள குளுக்கோஸ் பிரிவு, பைராஞேஸ் வடிவத்திலும்; ஃபிரக்ட்டோஸ் பிரிவு ஃபியூராஞேஸ் வடிவத்திலும் இருப்பதாகத் தெரிகிறது.

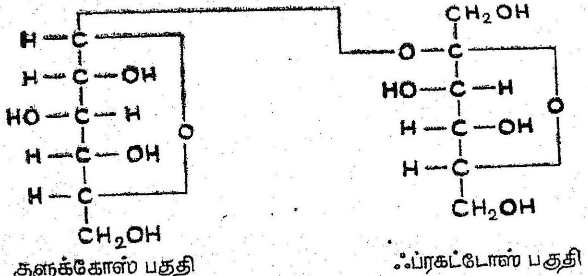


2,3,4,6-டெட்ரா மெத்தில் குளுக்கோஸ்

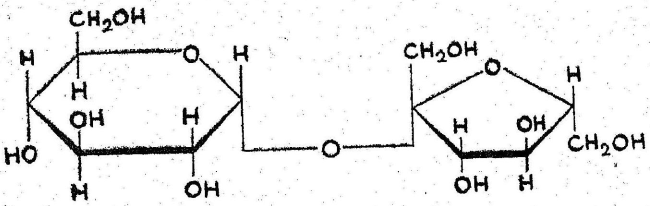


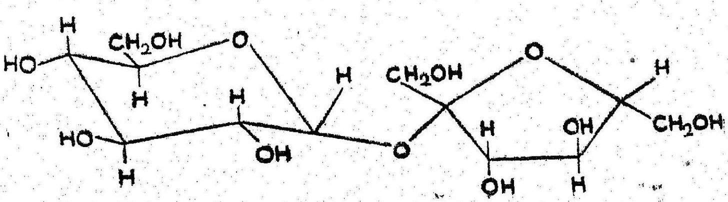
1,3,4,6-டெட்ரா மெத்தில் ஃப்ரக்டோஸ்

சுக்ரோஸ் 1953ஆம் ஆண்டில் வேதியியல் முறையிலே தொகுக்கப்பட்டு கீழே கொடுக்கப்பட்ட அமைப்பு சரியென உறுதிப்படுத்தப் பட்டது.



சுக்ரோசின் வாய்பாடு





20-2 (b) *மால்ட்டோஸ்* (Maltose)

மால்ட்டோஸ் அல்லது மால்ட் சர்க்கரையின் வாய்பாடு $C_{12}H_{22}O_{11}H_{20}$. முளை கொண்ட பார்லியிலுள்ள டயாஸ்டேஸ் என்ற என்சைம் ஸ்டார்ச்சை நீராற் பகுத்து மால்ட்டோசாக மாற்றுகிறது. விளைச்சல் 80% மால்ட்டின் முக்கிய கூறு மால்ட் டோசுவாகும். கரைபடாத ஸ்டார்ச்சை எச்சலில் உள்ள பிட் யாலின் (ptyalin) என்ற என்சைம், மால்ட்டோசாக மாற்று கிறது. மால்ட்டோசு சுலபமாக ஜீரணிக்கப்படுகிறது. கரும்புச் சர்க்கரையின் ஐசோமராகும் பீரில் இருக்கிறது கரும்புச் சர்க் கரையையை விட குறைந்த இனிப்பையுடையது. கிளைக் கோஜன் என்ற பிராணிகளின் ஸ்டார்ச்சு சிதைத்து மால்ட்டோ சைப் பெறலாம்.

தயாரிப்பு

100 கிராம் ஸ்டார்ச்சுவை வெந்நீரில் கலந்து பசையாக்கி முளைத்த பார்லியிலிருந்து எடுக்கப்பட்ட சாற்றைக் கலந்து 60°Cல் சுமார் ஒருமணி நேரம் வைத்தால் நீரால் பகுப்பு முடிந்து விடுகிறது. டயாஸ்ட்டேஸ் (diastase) என்ற என்சைம் முளைத்த பார்லியில் இருக்கிறது. அதுவே நீராற் பகுப்பை உண்டாக்கு கிறது. ஒரு மணி நேரத்திற்கு பிறகு கொதிக்க வைத்து வடி கட்டினால் வடிநீரில் மால்ட்டோஸ் இறங்கி விடுகிறது. வடிநீரை நீர்த்தொட்டியின் மேல் வைத்து அடர் வித்து 90% ஆல்கஹா லால் சாறு இறக்க (extract) வேண்டும். ஆல்கஹால் கரைசலை அடர்வித்து மால்ட்டோஸ் படிகங்களில் ஒன்று இரண்டு சேர்த்து படிகமாக்கினால், மால்ட்டோஸ் படிகமாகிப்படியும். ஊசி வடிவில் படியும்.

$$2(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \xrightarrow[\text{டேஸ்}]{\text{டயாஸ்ட்}} n\,C_{12}H_{22}C_{11}$$
மால்ட்டோஸ்

பண்புகள்

மால்ட்டோஸ் ஒருமூலக்கூறு நீருடன் படிகமாகி ஊசி போன்று படிகிறது. உருகுநிலை 102°C. நீரில் சுலபமாக கரை யும் ஆல்கஹாலில் மிகக் குறைந்த அளவிலேயே கரையும். இரண்டு மூலக்கூறுகள் குளுக்கோஸ் சேர்ந்து விளைந்த சேர்மம். வலஞ்சுழற்றும் தன்மையையுடையது. $[\alpha]_D = +130°$. அது மியூட்டாரொட்டேஷனைக்காட்டுகிறது. கொடுத்திருக்கும் ஒளிச் சுழற்றும் மதிப்பு இறுதி மதிப்பாகும். நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத் தாலாவது, மால்ட்டோஸ் (maltase) என்ற என்சைம் உதவி

யாலாவது, நீராற்பகுத்தால் இரண்டு மூலக்கூறுகள். D- குளுக்கோஸ் கிடைக்கிறது. மால்ட்டோஸ் ஓசாசோனை (உருகுநிலை 206°) த்தருகிறது. ஃபெஹ்லிங்கரைசலை ஒடுக்குகிறது.

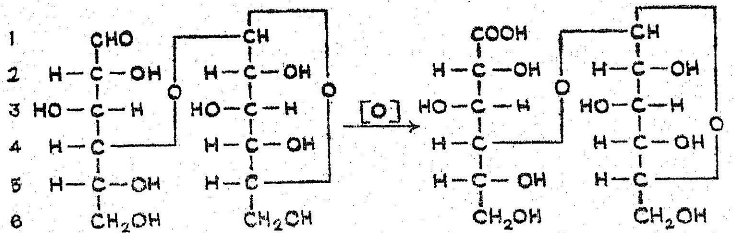
பயன்கள்

மால்ட்சாறு (malt extract) என்று மருத்துவத் துறையில் பயன்படும் சாறு மால்டோஸ், டெக்ஸ்ட்ரின் (dextrin) அமைலாலிட்டிக் என்சைம் (amylolytic enzyme) முதலியவைகளின் கலவையாகும். ஆகாரமாகவும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. சிறிது பேதியாகும் தன்மையுமுண்டு. ஐஸ்கிரீம், சாக்லேட் முதலியவைகளில் வாசனைக்காக மால்ட்சிரப் சேர்க்கப்பட்டிருக்கிறது.

மால்ட்டோசின் அமைப்பு

(i) தனிமப் பகுப்பாய்விலிருந்தும் மூலக்கூறு எடை எண்ணிலிருந்து மால்ட்டோசின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{12}H_{22}O_{11}$ ஆகும்.

(ii) புரோமின் நீரால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மானோகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. அவ்வமிலத்தின் பெயர் மால்ட்டோ பயோனிக் அமிலம் (malto bionic acid). இதிலிருந்து மல்டோசில் ஒரு ஆல்டிஹைடு தொகுதியிருக்கிறதென்பது தெரிகிறது.



மால்ட்டோஸ் மால்ட்டோ பயோனிக் அமிலம்

(iii) இரண்டு ∴பினைல் ஹைட்ரசைன், $C_6H_5NHNH_2$ மூலக்கூறுகளுடன் வினை புரிந்து ஓசாசோனைத் தருகிறது. இவ்வினை ஒரு ஆல்டிஹைடு தொகுதியை நிலைநாட்டுகிறது.

(iv) மால்ட்டோசு மியூட்டா ரொட்டேஷனைக் கொடுக்கிறது. α-வடிவத்திலும், β-வடிவத்திலும் இருக்கிறது. சமநிலை மியூட்டாரொட்டேஷன் + 136° ஆகும்.

(v) மால்ட்டேஸ் என்ற என்சைம் α-குளுக்கோசைடுவை நீராற் பகுக்கக் கூடியது. மால்ட்டோசை இந்த என்சைம் நீராற் பகுக்க உதவுவதால் மால்ட்டோசிலும் α-குளுக்கோசைடு (α-glucoside) பிணைப்பு இருக்க வேண்டும்.

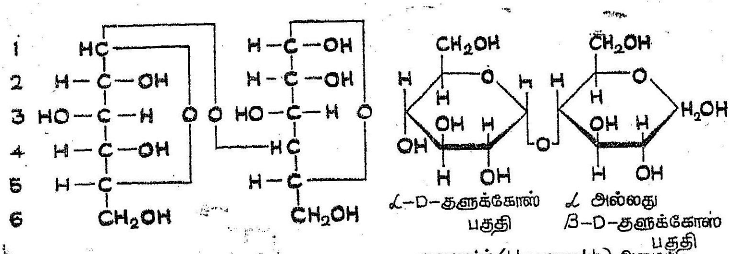
(vi) மால்ட்டோசு அசெட்டிக் நீரிலியுடன் வினைபுரிந்து ஆக்ட்டா அசெட்டேட்டைக் கொடுக்கிறது. மெத்தில் சல்ஃபேட்டு—காரக் கரைசல் உதவியால்—ஆக்ட்டா மெத்தில் வழிப் பொருளைக் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து மால்ட்டோசுவில் எட்டு—OH (ஹைட்ராக்சி) தொகுதிகள் ஒரு மூலக் கூறுவில் இருப்பதாகத் தெரிகிறது.

(vii) மால்ட்டோசுவின் ஆக்ட்டா மெத்தில் வருப்பொருளை நீராற் பகுத்தால் சம மூலக் கூறு அளவில் 2, 3, 4, 6,-டெட்ரா—O—மெத்தில்—D—குளுக்கோசும், 2 ,3, 6,—டிரை—O—மெத்தில்—D—குளுக்கோசும் கிடைக்கின்றன. டிரை—O—மெத்தில்—D—குளுக்கோசு, 4—வது இடத்தில் மெத்தாக்சி தொகுதியை வைத்திருக்கவில்லை. இதிலிருந்து முதலாவது குளுக்கோஸ் மூலக் கூறுவின் C_1ம், இரண்டாவது குளுக்கோஸ் மூலக்கூறுவின் C_4ம் பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருக்க வேண்டுமெனத் தெரிகிறது. ஏனெனில் D-குளுக்கோசை முழுவதுமாக மெத்தில் தொகுதி ஏற்றத்திற்கு, உட் படுத்தினால் கிடைப்பது 2, 3 ,4,6, —டெட்ரா—O—மெத்தில்—D—குளுக்கோசாகும்.

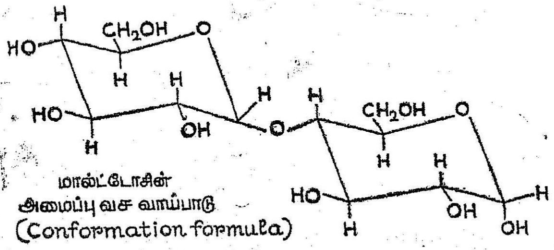
1. H—C=O
2. H—C—OCH_3
3. CH_3O—C—H
4. H—C—OCH_3
5. H—C—OH
6. CH_2OCH_3

2, 3, 4, 6—டெட்ரா—O—மெத்தில் குளுக்கோஸ்

மால்ட்டோசின் அமைப்பு



ஹாவர்த் (Haworth) அமைப்பு



மால்ட்டோசின் அமைப்பு வச வாய்பாடு (Conformation formula)

20-3. *பல்சக்கரைடுகள்* (Polysaccharides)

பல் சக்கரைடுகள் மானோ சக்கரைடுகளின் பலபடியாகும். கிளைக்கோசைடு (glycoside) பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஸ்டார்ச்சு, α-குளுக்கோசைடு பிணைப்பால், பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. செல்லுலோஸ், β-கிளைக்கோசைடு பிணைப்பால், பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஸ்டார்ச்சும், செல்லுலோசும் முக்கிய பல் சக்கரைடுகளாகும். தாவரங்கள் கார்போஹைட்ரேட்டுவை ஸ்டார்ச்சுவாக சேகரித்து வைத்துக் கொண்டிருக்கின்றன. செடுகளின் அமைப்புப் பொருளாகவும், செல் சுவரிலும் செல்லுலோஸ் இருக்கிறது. நாரை இணைக்கும் பொருளான லிக்னின் (lignin) உடன் தாவரங்களில் செல்லுலோசைக் காணலாம். அனேக மிருகங்கள் ஸ்டார்ச்சுவை ஜீரணிக்கின்றன. ஆனால் செல்லுலோசை பசு போன்ற சில பிராணிகளே ஜீரணிக்கின்றன. ஸ்டார்ச்வை மாத்திரம் ஜீரணிக்கும் பிராணிகளிடம் α-குளுக்கோசிடேஸ் (α-glucosidase) என்ற என்சைம் இருக்கிறது: β-குளுக்கோசிடேஸ் இல்லையாதலால் செல்லுலோசை ஜீரணிக்க முடியவில்லை. பசுவின் வயிற்றில் செல்லுலோசை பிளந்து ஸ்டார்சுவாக்கும் பாக்டீரியா விருக்கிறது. ஆகையால் பசு செல்லுலோசை உணவாக உட்கொள்ள முடிகிறது. கரையானின் ஜீரணக்

குழாயில் செல்லுலோஸ் (cellulose) என்ற என்சைம் விளைவதால் செல்லுலோசை ஜீரணிக்க முடிகிறது. பல் சக்கரைடுகள் நீரில் கரையாதவை. ஸ்டார்ச்சு நீரில் கூழ் நிலையில் இருக்கக் கூடியது.

20-3. (a) ஸ்டார்ச்சு (starch)

செடிகளில் ஸ்டார்ச்சு ரவை போல் (granules) விதை, பழம், கிழங்கு முதலியவைகளில் காணப்படுகிறது. ரவையின் அமைப்பு செடியை பொருத்தது. இந்த ரவை நீரில் கரையாது நீருடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் ரவை நீரில் உறிஞ்சி நூறு மடங்குக்கு மேலாக உருவத்தில் பெரிதாகிறது. சில வெடிக்கவும் செய்கிறது. ஸ்டார்ச்சுவில் இரு கூறுகள் உள. ஒன்று நீரில் கரையும் பொருளான அமைலோஸ் (amylose) இது ஸ்டார்ச்சுவில் 20 சத விகிதமே இருக்கிறது. மற்ற கூறுவின் பெயர் அமைலோ பெக்டின் (amylopectin). இது ஸ்டார்ச்சுவில் 80% சதவிகிதமாகும். இவ்விரண்டுமே நீராற் பகுப்பால் மால்ட்டோசாக மாறுகின்றன. ஆகையால் இவ்வி ரண்டுமே ∝-குளுக்கோசைடு பிணைப்பை உடையவை எனத் தெரிகிறது. அமைலோஸ் மூலக் கூறுவில் 250—300 குளுக் கோஸ் மூலக்கூறுகளிருக்கின்றனவாகையால் அதன் மூலக்கூறு எடை எண் 45,000லிருந்து 55,000 வரையிலிருக்கும். மேலும் அமைலோஸ் மூலக் கூறுவில் அதிக கிளைகள் கிடையாது. அமைலோ பெக்டின் மூலக்கூறுவில் சுமார் 1000 குளுக்கோஸ் மூலக்கூறுகளிருக்கலாம். அதன் மூலக் கூறு எடை எண் சுமார் 1,80,000 இருக்கலாம். அமைலோ பெக்டினில் ஒவ்வொரு 25 குளுக்கோஸ் மூலக்கூறுகளுக்கு ஒரு தடவை கிளைத் தொகுதி காணப்படுகிறது. அதிக கிளையுள்ள பல படியாக கருதப்படுகிறது.

ஸடார்ச்சுவை நீராற் பகுத்தால் கீழ்க்கண்ட படிகளில் சிதைந்து கடைசியில் குளுக்கோசை தருகிறது.

$$\underset{(C_6H_{10}O_5)n}{\text{ஸ்டார்ச்சு}} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \underset{\substack{(\text{amylodextrin}) \\ (C_6H_{10}O_5)n}}{\text{அமைலோ டெக்ஸ்ட்ரின்}}$$

$$\xrightarrow[H^+]{H_2O} \underset{\substack{(\text{Erythrodextrine}) \\ (C_6H_{10}O_5)n}}{\text{எரித்ரோ டெக்ஸ்ட்ரின்}}$$

$$\xrightarrow[H^+]{H_2O} \text{அக்ரோ டெக்ஸ்ட்ரின் (Achrodextrine)} (C_6H_{10}O_5)n \xrightarrow[H^+]{H_2O} \text{மால்ட்டோஸ் (Maltose)} C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$\xrightarrow[H^+]{H_2O} \text{குளுக்கோஸ் (glucose)}$$

அக்ரோ டெக்ஸ்டிரின், மால்ட்டோஸ், குளுக்கோஸ் இவை மூன்றும் அயோடினுடன் நிறச் சோதனையைக் கொடுப்பதில்லை முதல் மூன்றும் படிப்படியாக அயோடினுடன் நீல நிறம், பிறகு நிலச் சிகப்பு நிறம், வெளிர் சிகப்பு நிறங்களை முறையே கொடுக்கின்றன. இவைகளை குளிர வைத்தால் மறுபடியும் நீல நிறம் திரும்பக் கிடைக்கிறது.

டெக்ஸ்ட்ரின் (dextrin) என்பது ஸ்டார்ச்சுவின் பகுதி நீராற் பகுப்பால் கிடைக்கும் பொருளென்பதைக் கண்டோம். இது பசையாக பயன்படுகிறது.

கிளைக்கோஜன் (glycogen) என்ற ஸ்டார்ங்சு மிருகங்களின் தசையிலும் கல்லீரலிலும் கிடைக்கிறது, இதை நீராற் பகுத்தால் D-குளுக்கோஸ் கிடைக்கிறது. அமைலோ பெக்டினுடனிருப்பது போல், பாஸ்பாரிக் அமிலம், கிளைக்கோஜனின் ஹைட்ராக்சி தொகுதியுடன் எஸ்ட்டராகவிருக்கிறது. கிளைச்கோஜனின் வாய்பாடும் $(C_6H_{10}O_5)_n$ என்றே எழுதப்படுகிறது.

இனுலின் (Inulin) $(C_6H_{10}O_5)_n$

ஸ்டார்ச்சைப் போன்ற பொருளாகும். வெள்ளைத்தூளாகவிருக்கிறது. இதை நீரால் பகுத்தால் கடைசியாக D-குளுக்கோஸ் கிடைகிகாது. ஆனல் D-∴பிரக்ட்டோஸ் கிடைக்கிறது சாதாரண ஸ்டார்ச்சு பாலி குளுக்கோஸ் குளுக்கோசைடு (poly glucoseglucoside) வாகும். இனுலின் பாலி∴பிரக்ட்டோசு ∴பிரக்டோசைடுவாகும். இது(polyfructose fructoside) உருளைகிகிழங்கில் ஸ்டார்ச்சுவுடன் வெவ்வேறு அளவில் காணப்படுகிறது.

ஸ்டார்ச்சு தயாரிப்பு

சோளம், அரிசி, உருளைக் கிழங்கு முதலியவைகளிலிருந்து ஸ்டார்ச்சு தயாரிக்கப்படுகிறது, வேண்டாத பொருள்களை நீக்கி இவைகளிலிருக்கும் ஸ்டார்ச்சுவை பிரித்தெடுப்பதே தயாரிப்பு முறையின் முக்கியமாகும். அரிசியிலிருந்து ஸ்டார்ச்சு

தயாரிக்கும்பொழுது முதலில் நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலால் கழுவி பிசின் பொருளையும், குளுட்டன் (gluten) என்ற பொருளையும் நீக்கவேண்டும்.

உருளைக்கிழங்கிலிருந்து முதலில் அழுக்குகளை நீக்கி, நீருடன் சேர்த்து அரைத்து கூழாக்கிக் கொள்ள வேண்டும். பிறகு பொறியின் உதவியால் ஆட்டிக் கொண்டேயிருந்தால் சற்று பெரிய தூள்களான செல்லுலோஸ் முதலியவை சல்லடையின் மேல் தங்கிவிடும். சிறிய ஸ்டார்ச்சு ரவைகளே சல்லடையின் வழியாக கீழே செல்லும். அடியில் ஸ்டார்ச்சு தொங்கலாக நீருடன் கலந்திருக்கும். அசையாமல் சிறிது காலம் வைத்திருந்தால் இலேசான செல்லுலோசு பொடிகள் மேலே தங்கிவிடும். கீழே ஸ்டார்ச்சு தங்கிவிடும். மேலிருக்கும் ஆடையை நீக்கி, மறுபடியும் நீருடன் கலந்து நன்ருக குலுக்கினல் பால்போல் உண்டாகும். மேலும் அசையாமல் சிறிது காலம் வைத்திருந்தால் கீழே படியும். மேலுள்ள நீரை இறுத்து எடுத்து விட்டு மைய விலகு பொறியால் (Centrifuge) நீரை நீக்கி காற்றில் காய வைத்து ஸ்டார்ச்சு பொடி சேகரிக்கப் படுகிறது. உலர்ந்த ஸ்டார்ச்சுவே 10-20% நீரை தன்னிடையே உடையதாக விருக்கும்.

பண்பும் பயனும்

ஸ்டார்ச்சு வெள்ளையானது ; ருசியற்றது ; படிக நிலையற்ற திண்மம். நீரில் கரையாது. ∴பெஹ்லிங் கரைசலை ஒடுக்காது. ஃபினைல் ஹைட்ரசைனுடன் வினை புரியாது.

குளுக்கோஸ் தயாரிக்கவும் ஆல்கஹால் தயாரிக்கவும், பசை செய்யவும் அதிக அளவில் ஸ்டார்ச்சு பயன்படுகிறது. பேப்பரின் மேலும், துணிகளின் மேலும், தயாரிக்கும் பொழுது பூச ஸ்டார்ச்சு பயன்படுகிறது. துணியை வெளுத்த பிறகும் பயன்படுகிறது. ஸ்டார்ச்சு அசெட்டேட்டு இனிப்பு செய்ய பயன்படுகிறது. நைட்ரோ ஸ்டார்ச்சு வெடிமருந்துகளில் பயன் படுகிறது.

20-3 (b). *செல்லுலோஸ்* (Cellulose), $(C_6H_{10}O_5)_n$

இயற்கையில் கிடைக்கும் அதிகப்படியான பொருள் இதுவே. இதுவும் D-குளுக்கோசின் பலபடியேயாகும். செடிக்கு வலுவை கொடுப்பது செல்லுலோஸ்தான். செல்லுலோஸ் மூலக்கூறுவில் 3000லிருந்து 5000 வரை குளுக்கோஸ் மூலக்கூறுகள் இணைந்திருக்கின்றன. செல்லு

செல்லுலோஸ் மூலக்கூறுவில் கிளைகள் அதிகமில்லை. செல்லுலோசை நீராற் பகுத்தால் செல்லோ பயோஸ் (cellobiose) என்ற டை சக்கரைடு கிடைக்கிறது. இதில் இரண்டு D-குளுக்கோஸ் மூலக்கூறுகள் β- குளுக்கோசைடு பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஆகையால் செல்லுலோசு குளுக் கோசின் பலபடியெனக் கருதப்படுகிறது. செல்லுலோஸ் மூலக்கூறுவில் சிலவிடங்களில் மூலக்கூறு இழைகள் படிக நிலையில் ஒருங்கிணைந்திருக்கின்றன. வேறு சிலவிடங்களில் நெருக்கிப்பிணையாமல் படிக உருவமற்ற (amorphous) நிலையில் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. படிக உருவ மற்ற நிலையிலும், புதிதாக தயாரித்த நிலையிலும், சிலபமாக, வினைப் பொருள் களால் தாக்கப்படுகிறது.

தயாரிப்பு

மரத்தில் 60% செல்லுலோசும், பஞ்சுவில் 90% செல்லுலோசும், இருக்கிறது. செல்லுலோசுடன் மெழுகு, கொழுப்பு, பெக்டின் (pectin) போன்ற பொருள்கள் மாசுவாக இருக்கின்றன. மெழுகு, கொழுப்பு முதலிய இரண்டையும் ஆல்கஹால்—ஈதர் கலவையால் கழுவி நீக்கிவிடலாம். மூன்றுவது மாசுப் பொருளை 1% காரக்கரைசலுடன் கொதித்து நீக்கி விடலாம். ஆஸ்பத்திரியில் பயன்படும் பஞ்சு இம்மாதிரி மாசுகள் நீக்கப்பட்ட பஞ்சாகும்.

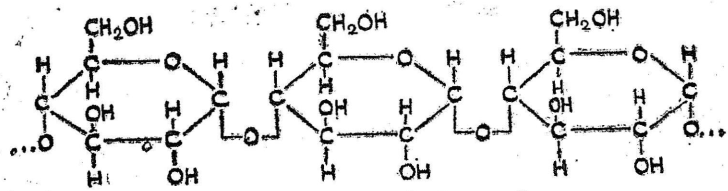
மரக்கூழ் (wood pulp) காகிதம் செய்ய பயன்படுகிறது. இதில் செல்லுலோசும் லிக்னினும் (lignin) கலந்திருக்கிறது. மரத்தூளை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலிலாவது, சோடியம் பைசல்ஃபைட்டு—சல்ஃபூரஸ் அமிலம் கலவையி லாவது, சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் லிக்னிக் நீராற் பகுக்கப் பட்டு நீக்கப்படும். லிக்னின் நீராற் பகுக்கப்பட்டால் வானில்லின் (vanillin) விளைகிறது. இது ஒரு முக்கியமான வாசனைப்பொருளாகும்.

செல்லுலோசில் இரு முக்கிய செல்லுலோஸ் வகைகள் கலந் திருக்கும். α-செல்லுலோஸ் என்பது 17-18% சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரையாது. β-செல்லுலோஸ் என்பது 17-18% சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரையும்.

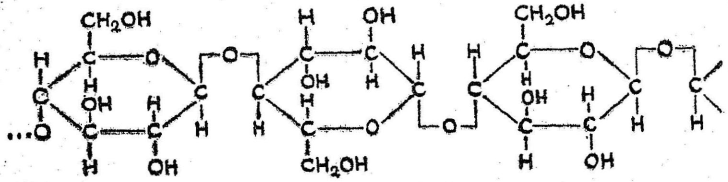
பண்புகள்

α-செல்லுலோசாக விருந்தாலும், β-செல்லுலோசாக விருந் தாலும் சுலபமாக நீராற் பகுக்க முடியாது. α-செல்லுலோஸ்

ரேயான் செய்ய பயன்படுகிறது. செல்லுலோசை நீராற் பகுத்தால் வெவ்வேறு படி வழியாக முதலிய செல்லோபயோசை (cellobiose) அடைய வேண்டும். இது ஒரு ஒடுக்கும் டைசக்கரைடு. செல்லோபயோஸ் என்பது குளுக்கோசின்—β-குளுக்கோசைடு. ஸ்டார்ச்சுவுக்கும் மால்ட்டோசுக்கும் உள்ள உறவு போன்றது, செல்லுலோசுக்கும் செல்லோபயோசுக்குமுள்ள உறவு. மாஸ்ட்டோசு குளுக்கோசு—α—குளுக்கோசைடுவாகும். செல்லோபயோஸ் என்ற டைசக்கரைடு குளுக்கோசு—β—குளுக்கோசைடுவாகும். ஸ்டார்ச்



ஸ்டார்ச்சு மூலக்கூறுவின் ஒரு பகுதி



செல்லுலோஸ் மூலக்கூறுவின் ஒரு பகுதி

சுவுக்கும், செல்லுலோசுக்குமுள்ள வேறுபாட்டினை கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் அமைப்பு வாய்பாடுகளில் காண்க. செல்லுலோசுவின் பண்புகள் டிரை ஹைட்ரிக் ஆல்கஹாலின் பண்புகளை ஒத்தது. அமிலத்துடன் எஸ்ட்டர்களையும், ஆல்கஹால்களுடன் ஈதர்களையும் கொடுக்கிறது. தாளை ஒரு வினாடி அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் நனைத்து, பிறகு நீரிலும், நீர்த்த அமோனியாவிலும் கழுவிப்பார்த்தால் நீர் ஒட்டாத பார்ச்மெண்ட் (parchment) தாளாக மாறிவிடும்.

செல்லுலோசு எஸ்ட்டர்களில் முக்கியமானவை ; செல்லுலோஸ் டை அசெட்டேட்டு, செல்லுலோசு டிரை அசெட்டேட்டு, செல்லுலோஸ் மானோநைட்ரேட்டு $(C_6H_8O_4NO_8)_n$ செல்லுலோசு டை நைட்ரேட்டு $[C_6H_8C_3(NO_8)_2]_n$, செல்லுலோசு டிரை நைட்ரேட்டு $[C_6H_7O_2(NO_3)_3]_n$, ரேயான் அல்லது செல்லுலோசுச்சான்த்தேட்டு (cellulose xanthate) (சான்த்தேட்டு என்பது டைதயோ கார்பனேட்டு) முதலியவைகளாகும். செல்லுலாய்டு, சினிமா படங்கள் முதலியவை செல்லுலோசு

மாறோ அல்லது டைநைட்ரேட்டு, சூடம், ஆமணக்கெண்ணெ, பிளாஸ்டிக் கரணிகள் முதலியவைகளாலானது. வெடிபஞ்சு (gun cotton) என்பது செல்லுலோஸ் நைட்ரேட்டுவாகும்.

மெத்தில் செல்லுலோசு $[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n$, எத்தில் செல்லுலோஸ், முதலியவை செல்லுலோசின் ஈதர்கள். செல்லுலோசுவின் காரக்கரைசலை அல்க்கைல்ஹாலைடு அல்லது அல்க்கைல் சல்∴பேட்டுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஈதர் கிடைக்கிறது.

விஸ்கோஸ் ரேயான் (Viscose rayon)

பஞ்சைப்போன்ற செல்லுலோசு பொருளை 18% சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் கார செல்லுலோசு கிடைக்கிறது. கார செல்லுலோசுவை கார்பன் டைசல்∴பைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால், க்சான்த்தேட்டு, கிடைக்கிறது. அனேக நாள்கள் இக்கரைசலை அப்படியே வைத்துவிட்டால் கரைசல் மஞ்சள் நிறமாக மாடுவிடும். இதை விஸ்க்கோஸ் என்பர். விஸ்கோஸ் பிறகு துவாரத்தின் வழியாக நீர்த்த அமிலத் தொட்டியினுள் செலுத்தப்படுகிறது. அமிலம் க்சான்த்தேட்டுவை சிதைத்து செல்லுலோசாக மாற்றி விடுகிறது. இதுவே ரேயான் நூல். விஸ்க்கோசை நீண்ட வெட்டுத்துளை வழியாக செலுத்தினுல் செல்லோ∴பேன் (cellophane) தகடுகள் கிடைக்கின்றன. ஆகையால் ரேயான், செல்லோ∴பேன் போன்றவை திருப்பிப் பெறப்பட்ட செல்லு லோஸ்கள். செல்லுலோசுவின் பண்புகளை உடையவை.

பயன்கள்

தாள், செயற்கைபட்டு, செல்லுலாய்டு, சினிமா∴பிலிம், கொல்லோடியான், ஆக்சாலிக் அமிலம், ஆல்கஹால், துணி, உடையாத கண்ணுடி, முதலியவைகளைப் பெற செல்லுலோசு உதவுகிறது. அசெட்டேட்டுவிலிருந்து பிளாஸ்டிக் செய்யப் படுகிறது. ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்ட செல்லுலோஸ் வெட்டுக் காயங்களை மூட மருத்துவ மனையில் பயன்படு கிறது. இதை சர்ஜிகல் காஸ் (surgical gauze) என்று ஆங்கிலத்தில் கூறுவர். செல்லுலோஸ் நைட்ரேட்டை விட செல்லுலோசு அசெட்டேட்டு மெதுவாக தீப்பிடிப்பதால் அது சினிமா படத்தகடுகளில் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ஹெமி செல்லுலோசு (Hemy cellulose)

விதைகளின் மேலுறையிலும் புதிதாக வெளிவந்த செடி களிலும், ஹெமிசெல்லுலோசுவைக் காணலாம். இவைகளை

செல்லுலோசைவிட சுலபமாக நீராற் பகுக்கலாம். ஹெமி செல்லுலோசுவை நீராற் பகுத்தால் பென்ட்டோசான்களும், (pentosan) ஹெக்சோசான்களும் (hexosan) கிடைக்கின்றன. பென்ட்டோசான் என்பது பென்ட்டோசுகளின் கலவை. ஹெக்சோசான் என்பது ஹெக்சோசுகளின் கலவை. க்சைலான் (xylan) என்பது மரம், உமி முதலியவைகளிலிருக்கும் பென்ட்டோசான் ஆகும். இதை நீராற்புகுத்தால் க்சைலோஸ் (xylose) என்ற சர்க்கரை கிடைக்கும்.

வினாக்கள்

1. கார்போஹேட்ரேட்டுகளை வகைப்படுத்துவது எப்படி? முக்கிய டை சக்கரைடுகளும் அவைகளின் பண்புகளையும் கூறு.

2. அதிக அளவில் குளுக்கோசை தயாரிப்பது எப்படி? அதன் ஓசாசோனை தயாரிப்பது எப்படி? இதன் ஓசாசோனும் ஃபிரக்டோசின் ஓசாசோனும் ஒன்றுக விருப்பது ஏன்?

3, அதிக அளவில் கருப்பஞ்சர்க்கரையை தயாரிப்பது எவ்வாறு? அதன் பௌதிக பண்புகளும் வேதியியல் பண்புகளும் யாவை?

4. குளுக்கோசின் அமைப்பை எவ்வாறு நிர்ணயிப்பது? அதை நிர்ணயிக்க பயன் படுத்திய சோதனைகள் யாவை?

5. கரும்புச்சர்க்கரையிலிருந்து குளுக்கோசையும், ஃபிரக்ட்டோசையும் தயாரிப்பது எவ்வாறு? கரும்புச்சர்க்கரையின் 'இடவலமாற்றம்' என்பது என்ன?

6. ரேயான் தயாரிப்பது எப்படி? செல்லுலாய்டு தயாரிப்பது எப்படி?

7. குளுக்கோசுவிலிருந்து ஃபிரக்டோசும், ஃபிரக்ட்டோசிலிருந்து குளுக்கோசும் தயாரிப்பது எப்படி?

8. குளுக்கோஸ் பைரானேஸ் அமைப்பை நிர்ணயிப்பது எப்படி?

9. குளுக்கோஸ், பிரக்ட்டோஸ் முதலிய இரண்டு சர்க்கரைகளின் தற்கால விஞ்ஞானி ரீதியின் அமைப்பு என்ன?

10. பென்ட்டோசுவிலிருந்து ஹெக்சோசை தயாரிக்கும் முறைகளில் ஏதாவது இரண்டினை விவரி.

11. ஃபினைல் ஹைட்ரசோன், ஓசாசோனுக மாற்றமடையும் வழிமுறையை விளக்கு

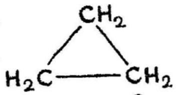
21. அலிவளைய சேர்மங்கள் - அமைப்பு வச ஆய்வு

(Alicyclic—Conformation analysis)

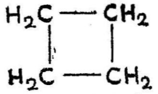
கரிம சேர்மங்களை பொதுவாக வளையச் சேர்மங்கள் என்றும் அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்கள் என்றும் பிரிக்கலாம். வளைய சேர் மங்களின் இருமுக்கிய பிரிவுகள் (a) பல வித கண்ணி வளையச் (heterocyclic) சேர்மங்கள் (b) ஓரிணை கண்ணி வளையச் சேர் மங்கள் (homocyclic compounds). ஓரின கண்ணி வளையச் சேர்மங்களை மேலும் இருவிதமாக பிரிக்கலாம் (i) அரோமேட் டிக் சேர்மங்கள் (உ-ம் பென்சீன், நாப்த்தலீன்) (ii) அலிவளைய ங்கள் (aliphatic cycle) (உ-ம் சைக்கோ பென்ட்டேன், சைக்ளோ ஹெக்சேன்).

21–1 *பல்மெத்திலீன்கள்*

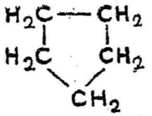
அலி வளைய ஹைட்ரோ கார்பன்களில் முக்கியமானவை, சைக்ளோ புரொப்பேன், சைக்ளோ புயூட்டேன், சைக்ளோ பென்ட்டேன், சைக்ளோ ஹெக்சேன் முதலியவைகளாகும். இவைகளின் பொதுவாய்பாடு (nH_2n) அவை ஒலிபின்களுடன் ஐசோமர்களாக விருப்பினும் தெவிட்டிய நிலையான சேர்மங் கள் இவைகளை பல் மெத்திலீன் (poly methylene, வளைய பார∴பின், வளைய அல்க்கேன் நா∴ப்த்தீன் (napthene) என்றும் கூறு வதுண்டு. வைட்டமின் D_2. பித்த அமிலங்கள் (bile acids) ஸ்டீரால்கள், (sterol) இனஹார்மோன்கள் (sex harmones), ருஷ்ய நாட்டு பெட்ரோலியம் முதலியவைகளில், இச்சேர் மங்கள் அதிகமாக காணப்படுகின்றன. சில அலி வளைய ஹைட்ரோ கார்பன்கள் :



டிரை மெத்திலீன்
அல்லது
சைக்ளோ புரொப்பேன்



டெட்ராமெத்திலீன்
அல்லது
சைக்ளோ பியூட்டேன்

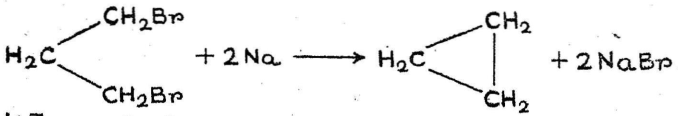


பென்ட்டா மெத்திலீன்
அல்லது
சைக்ளோ பென்ட்டேன்

21·1. (a) பல்மெத்திலீன்களின் தயாரிப்பு

(i) உள் உர்ட்ஸ்வினை (Internal Wurtz reaction)

α, ω—டைபுரோமோ பாரஃபின்கள், சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து வளைய ஹெக்சேன் வரையிலுமுள்ள வளைய பாரஃபின்களை கொடுக்கின்றன. ω-என்பது சேர்ம மூலக்கூறுவின் நுனியினைக் குறிக்கிறது.



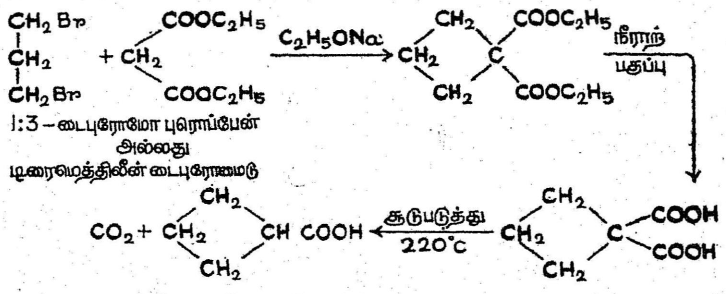
1:3-டைபுரோமோ புரொப்பேன்

சைக்ளோ புரொப்பேன்

(ii) மலானிக் எஸ்ட்டர் முறை

எத்தில் மலானேட்டுவின் சோடியம் வழிப்பொருளை α, ω-டைபுரோமோ பாரஃபினுடன் வினைபுரியச் செய்து விளைந்த ஏஸ்ட்டரை நீரால் பகுத்தால் வளைய கார்பாக்சில் அமிலம் கிடைக்கிறது.

இம்மாதிரி தொகுப்புக்கு, $-CO-CH_2-CO-$, தொகுதியை யுடைய அசெட்டைல் அசெட்டோன், எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு முதலியவைகளைப் பயன்படுத்தலாம்.

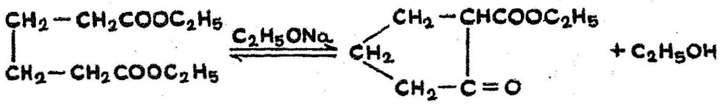


சைக்ளோ பியூட்டேன் கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

டெட்ரா மெத்திலீன் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம்

(iii) டயிக்மன் சுருக்குவினை (Dieckmann Condensation)

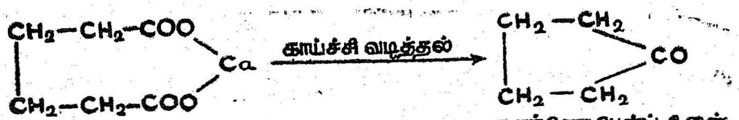
இது ஒரு உள் கிளைசன் சுருக்குவினை (internal claisen condensation). இதில் ஒரு வளைய கீட்டோ கார்பாக்சி அமிலம் கிடைக்கிறது.



எத்தில் அடிப்பேட்டு — 2-கார்பீத்தாக்சி சைக்ளோபெண்ட்டனோன்

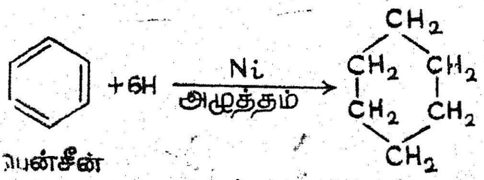
(iv) கால்சியம் உப்புவை காய்ச்சி வடித்தல்

டைகார்பாக்சி அமிலங்களில் மேல்படியிலுள்ள (higher homologue) அமிலங்களின் கால்சியம் உப்புவை காய்ச்சி வடித்தால் அலிவளைய கீட்டோன்கள் கிடைக்கின்றன. இம்முறையால் மூன்று உறுப்புக்களைக் கொண்ட அலிவளைய சேர்மத்தை தயாரிக்க முடியாது. இம்முறையால் 34கார்பன் அணுக்களையுடைய வளைய சேர்மத்தைக் கூட தயாரிக்கலாம்.



சைக்ளோ பெண்ட்டனோன்

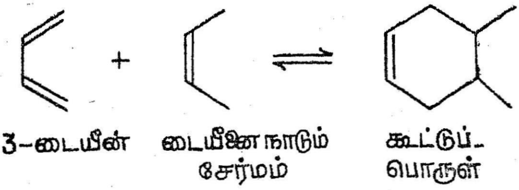
(v) பென்சீனையும் அதன் வழிப் பொருள்களையும் மிக நுண்ணிய நிக்கல் தூளின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனால் அழுத்தத்தில் ஒடுக்கினால் முறையே சைக்ளோ ஹெக்சேனும் அதன் வழிப்பொருளும் கிடைக்கின்றன.



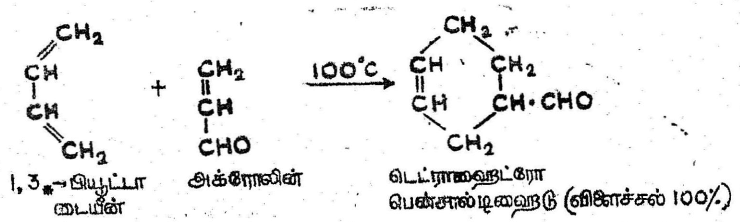
பென்சீன் — சைக்ளோ ஹெக்சேன்

(vi) *டியல்ஸ்-ஆல்டர் வினை* (Diels-Alder reaction)

இம்முறையால் பல அலி வளைய சேர்மங்கள் தொகுக்கப் படுகின்றன. இவ் வினையில் 1,3, டையீன் ஒரு டையீனை நாடும் பொருளுடன் (dienopihile) வினை புரிந்து வளைய கூட்டுப் பொருளைக் கொடுக்கிறது. இதை விரிவாக கீழுள்ளபடி காட்டலாம்.

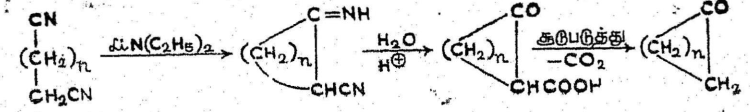


டையீனை நாடும் முக்கிய சேர்மங்கள் மலியிக் நீரிலி, பென்சோ குவினோன், அக்ரோலின், வயனைல் அசெட்டேட்டு, எத்தில் அசெட்டிலீன் டைகார்பாக்சிலேட்டு முதலியவைகளாகும்.



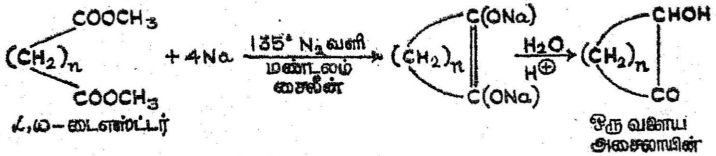
(vii) *சீக்ளர் வினை* (Ziegler reaction)

இவ்வினை டயிக் மன் வினையை ஒத்தது. இதில் டைநைட்ரைல், லித்தியம் டை எத்தில் அமைடுவின் உதவியால் வளையம் ஆதலில் (cyclisation) ஈடுபடுகிறது. முதலில் வளைய இமினோ நைட்ரைல் விளைந்து பிறகு நீராற் பகுக்கப்பட்டு, வளைய கீட்டோனைத் தருகிறது. இதை பெரிய வளையங்கள் தொகுப்புக்கு பயன்படுத்துகிறார்கள்.



(viii) *அசைலாயின் சுருக்கம்* (Acyloin condensation)

இச் சுருக்கம் பெரிய வளையச் சேர்மங்களின் தொகுப்புக்கும் சாதாரண நடுத்தர வளைய சேர்மங்களின் தொகுப்புக்கும் பயன்படுகிறது. இவ்வினையில் ∝, ω—டை எஸ்ட்டர் சோடியம் உலோகத்துடன் உலர்ந்த சைலீன் (xylene) நீர்மத்துடன், ஆக்சிஜன் நீக்கப்பட்ட நைட்ரஜன் வளி மண்டலத்தில், ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தப் படுகிறது. இத்தொகுப்பு முதன் முதலில் 1947 ஆம் ஆண்டு வி. பிரிலாக் (V. Prelog), எம். ஸ்டோல் (M. Stoll) என்பவர்களால், தனித்தனியே கையாளப்பட்டது. பெரிய வளையத்தையுடைய அசைலாயின் 80 சதவிகிதம் வரையில் கிடைக்கிறது. நடுத்தர வளையத்தையுடைய அசைலாயின் 40 சதவிகிதம் வரையில் கிடைக்கிறது.



21-1, (b) *பல் மெத்திலீனின் பண்புகள்*

எத்திலீனும் சைக்ளோ புரொப்பேனும் வாயுக்கள். மற்றவை நிறமற்ற நீர்மங்கள் அல்லது திண்மங்கள். அவைகளின் அடர்த்தி மூலக்கூறு எடை எண்ணுடன் அதிகரிக்கிறது. அதையொத்த ஒலி.ஃபின் ஐசோமர்களையும், பார.ஃபின்களையும் காட்டிலும் அதிக கொதிநிலையுள்ளது.

சைக்ளோ புரொப்பேன்

1 : 3–டை புரோமோ புரொப்பேனை க்சைலீன் கரைசலில் சோடியத்துடன் கொதிக்க வைத்தால் சைக்ளோ புரொப்பேன் கிடைக்கிறது. சூரிய ஒளியில் குளோரினுடன் வினை புரிந்து ஒற்றை பதிலீட்டு வினைபொருளைக் கொடுக்கிறது. புரோமின் அல்லது ஹைட்ரயாடிக் அமிலம் வளையத்தை திறந்து 1 ; 3—டை புரோமோ புரொப்பேனையும், n-புரோப்பைல் அயோடைடுவையும் முறையே கொடுக்கின்றன. சூடுபடுத்திய இரும்புக் குழாயின் வழியே செலுத்தினால் புரொப்பிலீன் கிடைக்கிறது. வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் புரோப்பேன் கிடைக்கிறது. சைக்ளோ புரொப்பேனும் ஆக்சிஜனும் சேர்ந்து வெடிக்கும் தன்மையுள்ள கலவையை கொடுக்கின்றன. சைக்ளோ புரோப்பேன் நீர்த்த கார பர்மாங்

கனேட்டு கரைசலை நிறமற்றதாக மாற்றுவதில்லை. நீரில் சிறிதளவு கரையும். ஆல்கஹாலில் சுலபமாக கரையும்.

சைக்ளோ பியூட்டேன்

இனிய மணமுள்ள வாயு. அறை வெப்ப நிலையில் புரோமின், $KMnO_4$, HI முதலியவைகளுடன் வினை புரிவதில்லை. நிக்கல் வினை வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் 120°Cல் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் n-பியூட்டேனை கொடுக்கிறது. 1 : 4—டை ஹாலஜன் பியூட்டேன் வளையம் ஆக்கல் வினையால் சைக்ளோ பியூட்டேனை கொடுப்பதில்லை. சைக்ளோ பியூட்டினை 100°Cல் நிக்கலின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் சைக்ளோ பியூட்டேனைக் கொடுக்கிறது. சைக்ளோ பியூட்டனுல் 123°Cல் கொதிக்கிறது. நிலையுள்ளது.

சைக்ளோ பென்ட்டேன்

1 : 5-டை புரோமோ பென்ட்டேனும் சின்க்கும் வினை புரிந்து சைக்ளோ பென்ட்டேனை கொடுக்கிறது. இது ஒரு நீர்மம், இதன் கொதிநிலை 49°C. நிலையுள்ளது. வளையத்தை புரோமினுனது திறக்க முடியாது. ஹாலஜன்கள் ஒளியின் முன்னிலையில் பதிலீட்டு சேர்மத்தை கொடுக்கின்றன. பிளாட்டினத்தின் முன்னிலையில் 300°Cல் ஒடுக்கினுல் சைக்ளோ பென்ட்டேன், n-பென்ட்டேனைக் கொடுக்கிறது. சைக்ளோ புயூட்டேனை விட நிலையுள்ளது. குளிர்ந்தநிலையில் அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலமும். 100°Cல் நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலமும், சைக்ளோ பென்ட்டேனுக்கு நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றத்தைக் கொடுக்கின்றன. சைக்ளோ பென்ட்டனேன், சிங்க-மெர்குரி இணையால் ஒடுக்கப்பட்டு சைக்ளோ பென்ட்டேனைக் கொடுக்கிறது.

சைக்ளோ ஹெக்சேன், C_6H_{12}.

ஹெக்சா மெத்திலீன் என்றும் கூறலாம். பெட்ரோலியத்தில் கிடைக்கிறது; டர்ப்பீன்களில் (terpene) சைக்ளோ ஹெக்சேன் வழிப் பொருள் கிடைக்கின்றன, பென்சீனை நிக்கலின் முன்னிலையில் சுமார் 200°Cல் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் சைக்ளோ ஹெக்சேன் கிடைக்கிறது. மெத்தில் சைக்ளோ பென்ட்டேன் 450°Cக்கு மேல் குரோமிக் ஆக்சைடுவுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினுல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் (cyclo hexane) கிடைக்கிறது. இது ஒரு நிறமற்ற வாசனையுள்ள நீர்மம், கொதிநிலை 81°C, குளோரினும், புரோமினும்

பதிலீட்டு விளை பொருளை கொடுக்கின்றன. சூடான அடர் நைட்ரிக் அமிலம் சைக்ளோ ஹெக்சேனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து, அடிபிக் அமிலத்தை, (adipic acid) HOOC $(CH_2)_4$ COOH, கொடுக்கிறது. சைக்ளோ ஹெக்சேனை, கோபால்ட் உப்பின் முன்னிலையில், 120°Cல், காற்றின் உதவியால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அடிப்பிக் அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது. புகையிடும் சல்ஃபூரிக் அமிலம் சைக்ளோ ஹெக்சேனை பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலமாக (benzene sulphonic acid) மாற்றுகிறது.

சைக்ளோ ஹெக்சேன் வியாபார முறையிலே அதிகமாக பயன்படும் கரைப்பானாகும். காமெக்சேன் (Gammexane) என்ற பூச்சிக்கொல்லி ஹெக்சோ குளோரோ சைக்ளோ ஹெக்சேன் ஆகும்.

பென்சீனில் ஆறு பதிலீடுகளும் வளையத்தின் தளத்திலேயே இருக்கின்றன. சைக்ளோ ஹெக்சேனில் பதிலீடுகள் வளையத்தின் மேலும் கீழும் இரண்டு இணையான தளங்களில் இருக்கின்றன. குவினிட்டால் (Quinitol) என்ற 1 : 4—டை ஹைட்ராக்சி—சைக்ளோ ஹெக்சேன் இரண்டு ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள முப்பரிமாண மாற்றியங்களை (stereisomers) கொடுக்கின்றன. இரட்டைப் பிணைப்பைப்போல், வளையமானது. கார்பன் அணுக்களின் சுழற்றலை தடுக்கிறது. அமைப்பு வாய்பாடை கீழே பார்க்க.

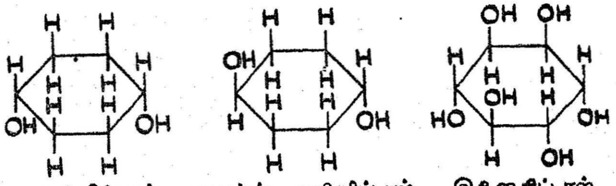
சைக்ளோ ஹெக்சனால் (Cyclo hexanol), $(C_6H_{11}OH)$

மற்றொரு பெயர் ஹெக்சலேன் (hexaline) ஆகும். சூடத்தைப் போன்ற மணமுடையது. நிறமற்ற நீர்மம். (கொதிநிலை 160°C). செல்லுலோஸ் எஸ்ட்டரும், ஃபீனால் பிசின்களும் சைக்ளோ ஹெக்சனாலில் கரைகின்றன. அவைகளின் முக்கிய கரைப்பானாகும். சோப்பின் சுத்திகரிப்புத் தன்மையை அதிகரிக்கிறது. ஃபீனாலை 170°Cல் நிக்கலின் முன்னிலையில் 4 வா. ம. அ. வில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் சைக்ளோ ஹெக்சனால் கிடைக்கிறது, 200°Cக்கு மேல் இவ்வினையை புரிந்தால் சைக்ளோ ஹெக்சனோன் $C_6H_{10}O$ என்ற கீட்டோன் கிடைக்கிறது. சைளோ ஹெக்சனாலை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தாலாவது, கார பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலில் ஆவது ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அடிப்பிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. சைக்ளோ ஹெக்சேன் சைக்ளோ ஹெக்சனால், வளைய டர்ப்பீன்கள் முதலியவை

ஒலி∴.பின் அல்லது ∴பார∴.பின் பண்புகளை உடையவை என்பது குறிபிடத்தக்கதாகும்.

சைக்ளோ ஹெக்சேன் ஹெக்சால் (Inositol or cyclohexane hexol), $C_6H_6(OH)_6$.

இனோசிட்டால் என்ற இச்சேர்மம், ஹெக்சா ஹைட்ராக்சி பென்சீனை $C_6(OH)_6$ பிளாட்டினம் கருப்பின் (platinum black) முன்னிலையில் ஒடுக்கி பெறப்படுகிறது. இதன் ஹெக்சா பாஸ் பாரிக் எஸ்ட்டர், ∴பைட்டின் (phytin) என்ற பெயரில், ஈரல், மூளை, ஹிருதயம் முதலியவைகளில் காணப்படுகிறது. இனோ சிட்டாலில் சீர்மையற்ற கார்பன் இல்லை. ஆனால் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை உடையது. மூலக்கூறுவே சீர்மையின் மையை உடையதாகையால் ஒளியை சுழற்றுகிறது. இம்



சிஸ் – குவினிட்டால் உருகு நிலை 102°c | டிரான்ஸ் – குவினிட்டால் உருகு நிலை 139°c | இனோசிட்டால் (+) அல்லது (–)

மாதிரியான சீர்மையின்மையும் ஒளிச் சுழற்சியும் டை∴பினைல் —டைநா∴ப்தைல் அல்லீன் (Diphenyl-dinapthyl allene) போன்ற சேர்மங்களில் காணலாம்.

வளைய பார∴பின்களின் பௌதிக பண்புகள்

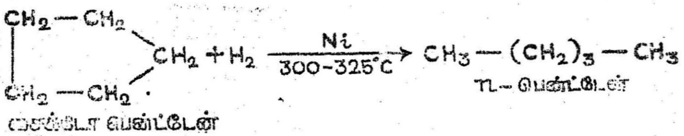
பெயர்	வாய்ப் பாடு	உருகு நிலை	கொதி நிலை	அடர்த்தி
சைக்ளோ புரொப்பேன்	$(CH_2)_3$	—126·6	—34	0.688 (—40°C)
சைக்ளோ பியூட்டேன்	$(CH_2)_4$	—50	13	0·704 (0°C)
சைக்ளோ பென்ட்டேன்	$(CH_2)_5$	—94	49	0·746
சைக்ளோ ஹெக்சேன்	$(CH_2)_6$	6·5	81	0·778
சைக்ளோ ஹெப்ட்டேன்	$(CH_2)_7$	—12	118	0·810

வளைய பாரஃபின்களின் வேதிப்பண்புகள்

அலிவளைய சேர்மங்களின் வேதிப்பண்புகள் வளையத்திலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு தகுந்தவாறு மாறுகிறது. ஐந்து அல்லது ஆறு கார்பன் அணுக்களையுடைய அலிவளைய சேர்மங்களின் வளையத்தை திறப்பது சுலபமல்ல.

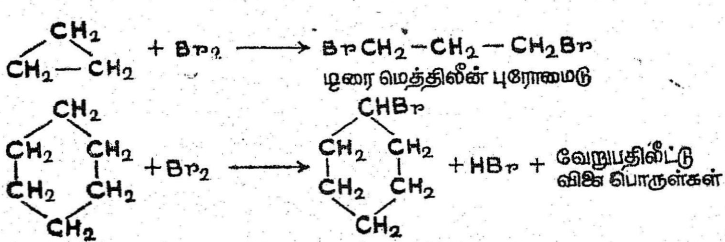
ஹைட்ரஜன் ஏற்றம்

எத்திலீன் அறை வெப்ப நிலையில் சுலபமாக ஹைட்ரஜனுடன் நிக்கல் முன்னிலையில் சேருகிறது. சைக்ளோ புரொப்பேன் 80°Cல் இவ்வினையை கொடுக்கிறது. சைக்ளோ பியூட்டேன் 200°Cல் தான் இவ்வினையை கொடுக்கிறது. சைக்ளோ பென்ட்டேன் 300°Cக்கு மேல் இவ்வினையை கொடுக்கிறது.



(ii) *புரோமினுடன் வினை*

சைக்ளோ புரொப்பேன் புரோமினுடன் வினை புரிந்து 1,3—டைபுரோமோ புரொப்பேனைத் தருகிறது. ஆனல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் என்ற மேல்படி சேர்மத்துடன் Br_2 வினைபுரியும் பொழுது பதிலீட்டு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



சைக்ளோ ஹெக்சைல் புரோமைடு

ஹைட்ரஜன் புரோமைடு சைக்ளோ புரொப்பேனுடன் வினைபுரிந்து n-புரொப்பைல் புரோமைடுவை $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$த் தருகிறது. மற்ற நிலையான வளைய சேர்மங்களுடன் வினை புரி

வதில்லை. சூடான ஹைட்ரயாடிக் அமிலம் சைக்ளோ பியூட்டேனுடன் வினைபுரிந்து n-பியூட்டைல் அயோடைடுவைத் தருகிறது. மற்ற மேல்படி வளைய பாரஃபின்கள் ஹைட்ரயாடிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதில்லை.

21-2. பேயரின் நிலைதிரிபு கொள்கை (Baeyer's Strain Theory)

சீர்மையுள்ள டெட்ரா ஹீட்ரனில், மூலைகளால் மையத்தில் (centre) கொடுக்கும் கோணம் 109°28′. இக்கோணம், சீர்மையுள்ள ஐங்கோணத்தின் (pentagon) உட்கோணமான 108°க்கும், சீர்மையுள்ள அறுகோணத்தின் உட்கோணமான 120°Cக்கும், இடையிலுள்ளது. நிலைதிரிபு கொள்கைப்படி, இணைதிறன் கோணம் (valency angle) 109°28′ என்ற மதிப்பிலிருந்து அதிகமாக விலக, விலக மூலக்கூறுவில் நிலைதிரிபு (strain) ஏற்படுகிறது. சமீபத்திலிருக்கும் ஐங்கோண உருவமும், அறுங்கோண உருவமும் நிலைதிரிபு குறைவானவை.

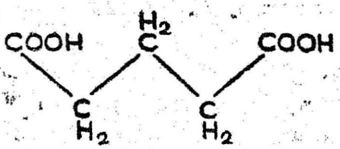
வளைய சேர்மம் ஒரே தளத்தில் இருப்பதாக எடுத்துக் கொண்டு, சைக்ளோ புரொப்பேனிலுள்ள மூன்று கார்பன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் சமபக்க முக்கோணத்தின் மூலையிலிருப்பதாகக் கொண்டால் உட்கோணம் 60° ஆகும். இதிலுண்டாகும் நிலைதிரிபு $\frac{109°28'-60}{2} = +\ 24°44'$. சைக்ளோ புரொப்பேனின் நிலை திரிபு அதிகமாக விருப்பதால் அதைத் தயாரிப்பது கடினம். நிலைத்தன்மையும் குறைவு.

சைக்ளோ பியூட்டேனில் நிலைதிரிபு $\frac{109°28'-90°}{2} = +\ 9°44'$. சைக்ளோ பியூட்டேனின் வழிப்பொருள்கள் சைக்ளோ புரொப்பேனின் வழிப்பொருள்களை விட நிலைத்தன்மை பெற்றிருக்கின்றன. தயாரிப்பதும் சுலபம். சைகளோ பென்ட்டேனில் நிலைத்திரிபு $\frac{109°28'-120}{2} = +\ 0\ °44'$. சைக்ளோ ஹெக்சேனில் நிலைத்திரிபு $\frac{109°நி8'-120}{2} = -\ 5°16'$. ஐந்து உறுப்பு வளைய சேர்மங்களும், ஆறு உறுப்பு வளைய சேர்மங்களும் நிலைத்தன்மை பெற்றிருப்பதற்கும், சுலபமாக தோன்றுவதற்கும் குறைந்த நிலைத்திரிபே காரணமாகும்.

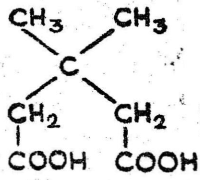
ஆக்சிஜன், சல்ஃபர், நைட்ரஜன் முதலிய அணுக்களைக் கொண்ட எளிய சேர்மங்களின், இருமுனை திருப்புத்திறனிலிருந்து, இவ்வணுக்களின் இணை திறன் கோணம் 100க்கும் 110க்கும் நடுவிலிருப்பதாக கொள்ளப்படுகிறது. இவைகளால் ஐந்து உறுப்பு, ஆறுறுப்பு, வளையங்கள் அதிகமாக பாதிக்கப் படுவதில்லை.

இரட்டைப்பிணைப்பை வளைய சேர்மமாகக்கொண்டு பார்க்குமிடத்து அதன் நிலைதிரிபு $\frac{109°28'-0°}{2} = +54°44'$. நிலை திரிபு அதிகமாக விருப்பதால் அது வினை வலிவு கொண்டதாக விருத்தல் வேண்டும். அது உண்மையே, ஆனல் அது சுலபமாக விளைவதால் நிலைத்திரிபு அதிகமில்லையெனத் தெரிகிறது. ஆகையால் இரட்டைப் பிணைப்புச் சேர்மத்தை நிலை திரிபு கொள்கையின் அடிப்படையில் விளக்குதல் முடியாது.

குளூட்டாரிக் அமிலம் (glutaric acid) போன்ற சங்கிலித் தொடர் சேர்மங்களுள், அல்க்கைல் பதிலீட்டு சேர்மங்கள் சுலபமாக வளைய நீரிலிகளை கொடுக்கின்றன. இதன் விளக்கம் பின்வருமாறு : பதிலீடு செய்யப்படாத டை கார்பாக்சி அமிலங்களின் சங்கிலித் தொடர் கோணல் மாணலாக (zig-zag) இருக்கிறது. மெத்தில் தொகுதி போன்றவையால் பதிலீடு செய்யப்பட்டவுடன் படத்தில் காட்டிய படி இரண்டு கார்பாக்சி தொகுதிகளையும் நெருக்கி வரச் செய்கிறது. இதனுல் வளைய நீரிலி சுலபமாக விளைகிறது.

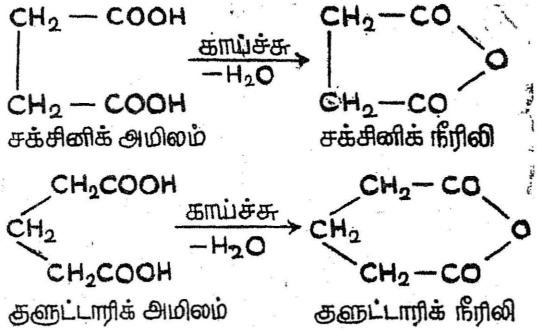


குளூட்டாரிக் அமிலம்



ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும் மலானிக் அமிலத்தையும் காய்ச்சினுல் நீரிலி கிடைப்பதில்லை. சக்சினிக் அமிலமும், குளூட்டாரிக் அமிலமும் காய்ச்சப்பட்டால் சுலபமாக நீரிலி தோன்றுவதைக் காணலாம். ஆக்சிஜனின் இரு பிணைப்பு

களுக்கும் இடையிலுள்ள கோணத்தை அளந்து பார்த்ததில் 111° இருப்பதாகத் தெரிய வந்தது. இது டெட்ரஹீட்ரல் கோணத்திற்குச் சமீபமாகும். ஆகவே நிலைத்திரிபு இல்லாமல் இவ்விரண்டு அமிலங்களிலும் நீரிலி கிடைத்து விடுகின்றன.



ஆக்சாலிக் அமிலமும், மலானிக் அமிலமும். நீரிலியை கொடுத்தால் அந் நீரிலி முறையே மூன்று உறுப்பு வளையமாகவும், நான்கு உறுப்பு வளையமாகவும் இருக்க வேண்டும். இவையிரண்டுமே நிலைத்திரிபு கொள்கையின் படி நிலையானவையல்ல. ஆகையால் இவ்விரண்டு அமிலங்களும் வளைய நீரிலியை கொடுக்கவில்லை.

21-3. வடிவவசம் (Conformation analysis)

உருவ அமைப்பு (configuration) என்பது மூலக்கூறுவின் அணு அமைப்பாகும். இதில் அணுவின் இடத்தை மாற்ற வேண்டுமானால் பிணைப்பை அறுத்து புதுப் பிணைப்பை தோற்றுவிப்பதாலேயே முடியும்.

வடிவ வசம் (conformation) என்பது மூலக்கூறுவின் ஒரு பிணைப்பை அச்சாக வைத்து சுழற்றி பெறும் அணுக்களின் அமைப்பாகும். இம்மாதிரி சுழற்றி வேவ்வெறு விதமான அணுக்களின் அமைப்புகளை பெறலாம். ஒவ்வொன்றும் ஒரு வடிவவச ஐசோமராகும். இவைகளில் குறைந்த நிலையாற்றலை (Potential energy) பெற்றவை நிலையுள்ளவையாகும்.

வளைய அல்க்கேன்களின் எரிவெப்பம்

வளையத்தின் கார்பன் அணுக்கள்	எரி வெப்பம் கி. காலரி/மோல்	ஒவ்வொரு $-CH_2-$ தொகுதிக்கான எரிவெப்பம் கி. காலரி/மோல்
3	505·5	16·85
4	662·2	165·6
5	793·6	158·7
6	944·5	157·4
7	1108·1	158·3
8	1269	158·6
9	1429 ·2	158·8
16	2520	157·5

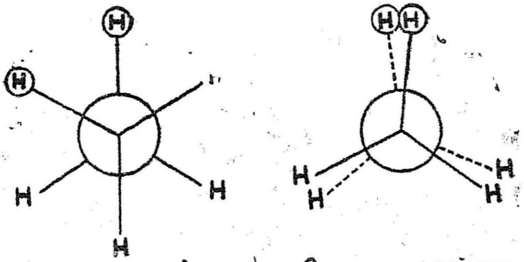
திறந்த சங்கிலித் தொடர் ஹைட்ரோ கார்பன்களில் ஒவ்வொரு CH_2 தொகுதிக்கான எரி வெப்பம் 157·4 கி. காலரி மோல் ஆகும். சிறிய வளையங்களான மூன்று உறுப்பு வளையத்திலும், நான்கு உறுப்பு வளையத்திலும் CH_2 தொகுதிக்கான எரி வெப்பம் சற்று அதிகமாக விருக்கிறது. ஐந்து உறுப்புகளும் அதற்கு மேலும் கொண்ட, வளையங்களில் CH_2 தொகுதிக்கான எரி வெப்பம், திறந்த சங்கிலித் தொடர் சேர்மத்தின் CH_2 தொகுதிக்கான எரி வெப்பத்திற்கு சமமாகவிருக்கிறது. இதிலிருந்து C_5—ம், அதற்கு மேலும் கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட வளையங்கள் நிலைத்தன்மை யுடையவை என்பது தெளிவு.

சைக்ளோ புரொப்பேனிலும், சைக்ளோ பியூட்டேனிலும் CH_2 தொகுதிக்கான எரிவெப்பம் அதிகமாக விருப்பதற்கான காரணம் (i) நிலைத்திரிபு (21-2யைப் பார்க்கும் (ii) பிணைப்பற்ற இடையீடுமாகும் (non-bonded interaction).

பிணைப்பற்ற இடையீடு

ஒரு கார்பனில் சேர்ந்திருக்கும் ஹைட்ரஜனும் மற்றொரு கார்பனில் சேர்ந்திருக்கும் ஹைட்ரஜனும் ஒன்றுக்கு நேர் மற்றொன்று கிரகணம் போல் (eclipse) வருவதால், எதிர்த்துத் தள்ளும் ஆற்றல் தோன்றி, மூலக் கூறுவின் மொத்த ஆற்றலை அதிகரிக்கச் செய்கிறது. இதைத் தடுக்க சேர்மத்திலுள்ள ஒரு

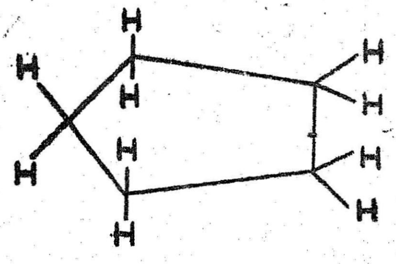
ஹைட்ரஜன் அணு மற்றொரு ஹைட்ரஜன் அணுவினின்று சற்று விலகி நிற்கிறது. இதைத் தள்ளாடுதல் (staggering) என்ற பெயரால் குறிப்பது வழக்கம். இத்தள்ளாடுதலே சைக்ளோ புரொப்பேனைத் தவிர மற்ற வளைய சேர்மங்களில் (சைக்ளோ பியூட்டேன், சைக்ளோ பென்ட்டேன் உள்பட) மடிப்பு (puckered) வளையங்கள் தோன்றி நிலைத்தன்மை பெறுவதற்கு காரணம். ஈதேனிலுள்ள தள்ளாடு வடிவமும், கிரகண வடிவமும் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது :



தள்ளாடு வடிவம் கிரகண வடிவத்தை நெருங்குதல்

சைக்ளோ பென்ட்டேனின் வச அமைப்புகள் (conformations).

சைக்ளோ பென்ட்டேனிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் கிரகண வடிவத்திலிருப்பதாக கருதப்படுகிறது. இதனால் மூலக் கூறுவின் மொத்த ஆற்றல் அதிகரிக்கிறது. கிரகண வடிவத்தைத் தவிர்க்க வளையம் மடிப்பைக் கொடுக்கிறது. மடிப்பினால் தள்ளாடு வடிவம் தோன்றி மொத்த ஆற்றல் சிறிது குறைகிறது.

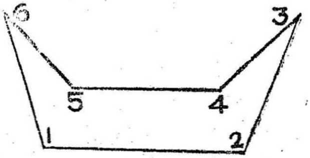


சைக்ளோ ஹெக்சேனின் வச அமைப்புகள்

சைக்ளோ ஹெக்சேனின் வளையம் தட்டையானதல்ல. மடிப்பு கொண்டதாகுமென்பதை முதன் முதலில் 1890 ஆம்

ஆண்டில் சாக்சே என்ற விஞ்ஞானியும் 1918 ஆம் ஆண்டில் மோர் என்ற விஞ்ஞானியும் விளக்கினார்கள்.

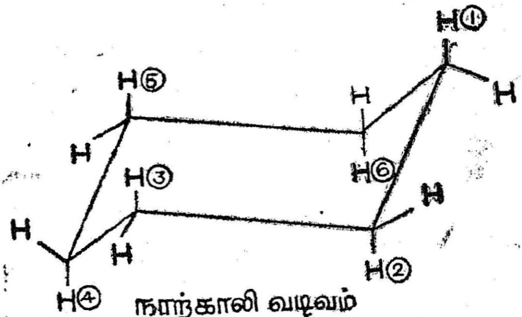
மடிப்புகொண்ட வளையத்தின் வச அமைப்புகள் (conformations) மூன்றாகும். அவைகளில் இரண்டு நாற்காலி வடிவங்கள் ஒன்று படகு வடிவம்.



படகு வடிவம்

நாற்காலி வடிவத்தையும் படகு வடிவத்தையம் ஒன்றுக்கொன்று மாற்றுவது சுலபமாக தோன்றினும், 1, 2, 4, 5 இடங்களிலுள்ள கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் கிரகண வடிவத்தால், பிணைப்பற்ற இடையீடு படகு வடிவம் நிலையற்றதாகி விடுகிறது. படகு வடிவத்தில் அறை வெப்ப நிலையில், ஆயிரத்தில் ஒரு மூலக்கூறுவே இருக்க முடிகிறது. மற்ற மூலக் கூறுகள் யாவும் நாற்காலி வடிவத்திலேயே இருக்கின்றன. படிகவடிவத்தில் 3-வது 6-வது கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களிடையேயும் எதிர்த்துத் தள்ளும் இடையீடு இருப்பதாக தோன்றுகிறது.

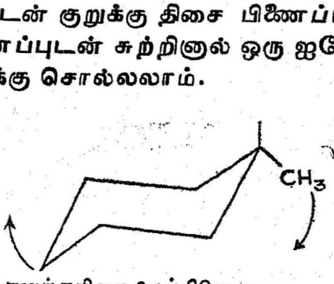
நாற்காலி வசஅமைப்பிலுள்ள வளைய ஹெக்சேனிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இருவகைகளாகப் பிரிக்கலாம். கீழ் படத்தில் எண்ணால் சுட்டிக்காட்டப் பட்டுள்ளது ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் அச்சு ஹைட்ரஜன்கள் (axial hydrogens) என அழைக்கப்படுகின்றன. இவை மேலும், கீழுமாக நோக்கிக் கொண்டிருப்பவையாகும். மற்ற ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் பக்க வாட்டை நோக்கியிருப்பவை. இவைகளை குறுக்கு திசை (equatorial) ஹைட்ரஜன்கள் என்பர். இவைகளை பிணைத்திருக்கும் பிணைப்புகளும் முறையே அச்சுப் பிணைப்பு (axial bond என்றும் குறுக்குதிசை பிணைப்பு என்றும் கூறப்படுகின்றன. இதிலிருந்து சைக்ளோ ஹெக்சேனிலுள்ள ஒவ்வொரு கார்பனிலும் ஒரு அச்சுப் பிணைப்பும், ஒரு குறுக்கு திசை பிணைப்பும் உண்டென்பது தெளிவாகிறது.



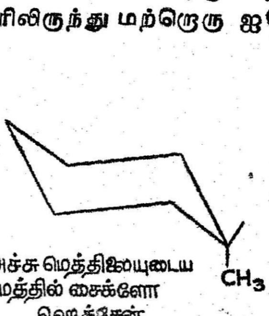
நாற்காலி வடிவம்

ஒன்றை பதிலீட்டு சைக்ளோ ஹெக்சேனும் இரு நாற்காலி வடிவங்களும்.

சைக்ளோ ஹெக்சேனில் ஒவ்வொரு கார்பனும் இருவித பிணைப்புகளால் வெவ்வேறு ஹைட்ரஜனுடன் பிணைக்கப் பட்டிருப்பதால் இருவித ஐசோமர்களை ஒற்றை பதிலீட்டு சேர்மங்களில் எதிர்பார்க்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக மெத்தில் சைக்ளோ ஹெக்சேனில் (methyl cyclohexane) ஓர் ஐசோமரில் மெத்தில் தொகுதி கார்பனுடன் அச்சுப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. மற்றொரு ஐசோமரில் மெத்தில் தொகுதியானது கார்பனுடன் குறுக்கு திசை பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. பிணைப்புடன் சுற்றினால் ஒரு ஐசோமரிலிருந்து மற்றொரு ஐசோமருக்கு சொல்லலாம்.



குறுக்குதிசை மெத்திலையுடைய மெத்தில் சைக்ளோ ஹெக்சேன்

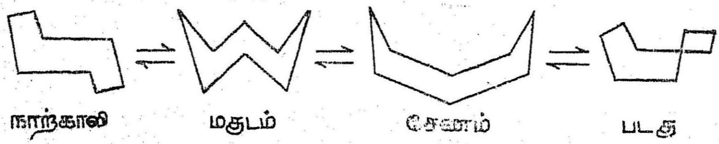


அச்சு மெத்திலையுடைய மெத்தில் சைக்ளோ ஹெக்சேன்

குறுக்கு திசையிலுள்ள பதிலீடு அருகிலுள்ள ஹைட்ரஜன் தொகுதிகளுடன் 'தள்ளாடு வடிவ'த்திலிருக்கிறது. அச்சு பதிலீடு அருகிலுள்ள ஹைட்ரஜன்களுடன் கிரகண அமைப்பிலிருக்கிறது. இதனால் இரண்டு நாற்காலி வடிவ வசஅமைப்புகளில் ஒற்றை பதிலுக்கு குறுக்கு திசையிலிருக்கும் நாற்காலிவச அமைப்பையே நிலையுள்ளதாக கருதப்படுகிறது.

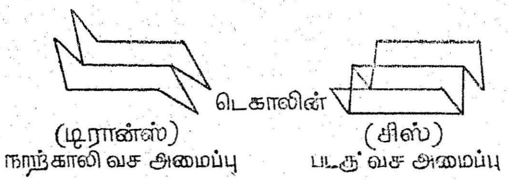
மற்றவளைய சேர்மங்களின் வச் அமைப்புகள்

ஆறுக்குமேலும் உறுப்புகளைக்கொண்ட வளையச் சேர்மங்கள் நிலையாக விருப்பதற்கான முக்கிய காரணம் மடிப்பு வடிவங்களேயாகும். சைக்ளோ ஆக்ட்டேன் என்ற சேர்மம் நான்கு இயங்கு சமநிலை (Dynamic equilibrium) வடிவங்களில் உள்ளது. நான்கு வச அமைப்புகளும் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளன. அவைகளின் பெயர்கள் (i) நாற்காலி வடிவம் (chair conformation) (ii) மகுட வடிவம் (crown conformation) (iii) சேண வடிவம் (saddle conformation) (iv) படகு வடிவம், (boat conformation) இவை நான்கில் மகுடவடிவமும், சேணவடிவமும் நிலையானவையாகும்.



சைக்ளோ ஆக்டேனின் அமைப்புகள்

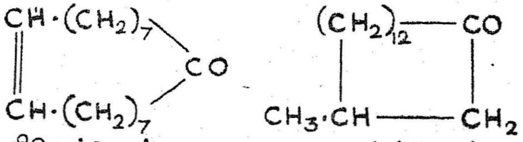
1925 ஆம் ஆண்டில் டெகாலின் (decalin) என்ற சேர்மத்தின் நாற்காலி வடிவ வச அமைப்பு ஐசோமரையும், படகு வச அமைப்பு ஐசோமரையும் ஹீக்கல் என்பவர் பிரித்தார். டெகாலின் இருசைக்ளோ ஹைக்சேன் வளையங்களை உடையது.



டெகாலின்	உருகு நிலை 0°C	கொதி நிலை 0°C	எரி வெப்பம் கி. காலரி/மோல்
சிஸ்	—43·3	194	1502
டிரான்ஸ்	—31·5	185	1500

இருபது கார்பன் அணுக்களுக்கு மேலுள்ள வளைய சேர்மங்கள் நிலைத்தன்மையுடையவைகளாக விருப்பதற்கான முக்கிய காரணம் அவைகளின் வளையங்கள் மடிப்புள்ளதாக விருந்து கார்பன் அணுக்கள் டெட்ரஹீட்ரல் பிணைப்புக் கோணத்தை உடையதேயாகும். அவைகள் இரண்டு இணை பாகங்களை, கீழ்க்கண்டவாறு உடையவை.

இயற்கையில் கிடைக்கும் இரு பெரிய வளைய கார்பன் சேர்மங்கள் சிவெட்டோனும் (civetone), மஸ்க்கோனும் (muscone) ஆகும். சிவெட்டோனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{17}H_{30}O$. இது ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பையுடைய வளைய கீட்டோனாகும்: உருகுநிலை 31°C. புனுகுவில் இருக்கிறது. அதன் மனத்திற்கு இதுவே காரணம். 17 உறுப்புக்களைக் கொண்ட இவ் வளைய சேர்மமும், 15 உறுப்புக்களை கொண்ட மஸ்க்கோன் என்ற தெவிட்டிய வளைய கீட்டோனும் 1926 ஆம் ஆண்டில் ருசீகா (Ruzicka) என்பவரால் தொகுக்கப்பட்டு அவைகளின் அமைப்பு உறுதிப்படுத்தப்பட்டது.



சிவெட்டோன் மஸ்க்கோன்

மஸ்க்கோனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{16}H_{30}O$ ஆகும். கஸ்த்தூரிமானிலிருந்து எடுக்கப் படுகிறது. எண்ணை ஒளி சுழற்றும் தன்மையது.

வினாக்கள்

1. அலி வளைய சேர்மங்களின் தொகுப்பு முறைகளை விவரி.

2. பேயரின் நிலைத்திரிபு கொள்கையென்பது என்ன? நிலைத்திரியில்லாத வளையங்கள் எவ்வாறு உருவாகின்றன?

3. வடிவவசம் அல்லது கன்ஃபர்மேஷன் என்பதைப் பற்றி விளக்குக.

4. பாலி மெத்திலீன்களின் நிலைத்தன்மையைப் பற்றி விரிவான கட்டுரை ஒன்றினை வரைக.

5. குறிப்பு எழுதுக.

(a) டெகாலின் வடிவவசம்

(b) சைக்ளோ ஆக்டேனின் வடிவவசம்

(c) மஸ்க்கோனும் சிவெட்டோனும்

(d) சைக்ளோ ஹெக்சேனின் நாற்காலி வடிவமும் படகு வடிவமும்

22. வேதிப்பிணைப்பும் பௌதிக பண்பும்

(Physical properties and chemical structure)

22-1. *இருமுனை திருப்புத்திறம் (*Dipole moment)

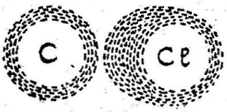
ஒரு மூலக் கூறுவிலுள்ள அணுவின் எலெக்ட்ரானுக்கான கவர்ச்சியை எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி (electron affinity) அல்லது எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் (electro negativity) என்று குறிப்பிடுவது வழக்கம். இவ்வரையறை லயனஸ் பாலிங் (Linus Pauling) என்ற நோபல் பரிசு பெற்ற விஞ்ஞானியுடையதாகும். அவர்த்தன் அட்டவணையில் இடமிருந்து வலம் செல்லும் பொழுதும் மேலிருந்து கீழ் செல்லும் பொழுதும் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி அதிகமாகிறது.

F> O> N> C

F> Cl> Br> I

எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி
⟵அதிகரிப்பு

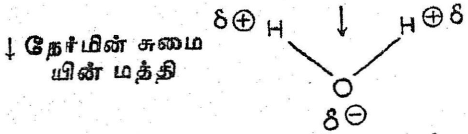
கார்பனுக்கும் குளோரினுக்கும் இடையிலுள்ள பிணைப்பு சம வலுப்பிணைப்புதானென்றாலும், குளோரினின் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி கார்பனை விட அதிகமான படியால் குளோரின் அணுவைச் சுற்றி, மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் பிணைப்பின் படி, எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமாக விருக்கும். இதை கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம். இப் பிணைப்பு முனைவி கொண்ட பிணைப்பு (Polar bond) ஆகும்.



ஹைட்ரஜன் புரோமைடுவில் (HBr) ஹைட்ரஜனுக்கும், புரோமினுக்கும் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சியில் வித்தியாசம் 0·7 அலகு. ஹைட்ரஜன் புரோமைடுவின் அயனித் தன்மை 11 சதவிகிதம். ஹைட்ரஜன் ஃபுளுரைடுவில் (HF) ஹைட்ரஜனுக்கும் புரோமினுக்கும் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சியில் வித்தியாசம் 1·9 அலகுகள். HFன் அயனித்தன்மை 60 சதவிகிதம்.

அதே தனிமத்தின் இருஅணுக்களின் சேர்க்கையால் ஏற்படும் மூலக்கூறுகளிலும், எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஒரே மாதிரியிருக்கும் அணுக்களிடையே ஏற்படும் பிணைப்புகளிலும், அயனித்தன்மையை காணமுடியாது. மூலக்கூறுவில் நேர்மின் முனையையும் எதிர் மின் முனையையும் காணமுடியாது. இம் மாதிரி பிணைப்புக்கு *முனைவற்ற பிணைப்பு* (non-polar bond) எனப்பெயர்.

22–1. (a) *முனைவு கொண்ட மூலக்கூறுவும்* (polar molecules) *முனைவற்ற மூலக்கூறுவும்* (non polar molecules)



முனைவுள்ள மூலக்கூறு

அனேக மூலக்கூறுகளில் நேர் மின் முனையும், எதிர் மின் முனையும் இருக்கக் காணலாம். நீர் மூலக் கூறுவில் இரு ஆக்சிஜன்-ஹைட்ரஜன் முனைவு கொண்ட பிணைப்புகள் உள. நீரிலுள்ள ஆக்சிஜனில் ஏற்படும் கோணம் 105°. (நேர் மின் சுமையின் மத்தி ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் இடையேயுள்ளது) இம்மத்தி (centre) எதிர்மின் சுமையின் மத்தியினும் வேறுபட்டதாக விருப்பதால் நீர் மூலக்கூறு முனைவு கொண்ட மூலக்கூறு வாகவிருக்கிறது.

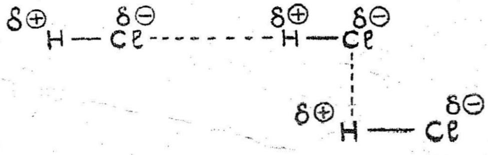
கார்பன் டை ஆக்சைடு மூலக்கூறுவில் இரு முனைவு கொண்ட கார்பன்-ஆக்சிஜன் பிணைப்புகள் உள, இருப்பினும் அம் மூலக்கூறு நெடுக்கையாகவிருந்து நேர்மின் சுமைகளின் (negative charges) மத்தியும் ஒரே புள்ளியாக விருப்பதால் மூலக் கூறு முனைவற்ற மூலக்கூறுவாகவிருக்கிறது. இப்புள்ளி நடு கார்பனில் உள்ளது.

$$\overset{\delta\ominus}{O} = \overset{\delta\oplus}{C} = \overset{\delta\ominus}{O}$$

முனைவற்ற மூலக்கூறு

இரு முனைவுகளுக்கிடையே இடையீடு (Dipole-dipole interaction)

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு போன்ற முனைவுகொண்ட மூலக்கூறுகளில் நேர்மின் முனையும் எதிர்மின் முனையும் உண்டு. இம்மூலக்கூறுகள் தனித்திருக்கும் பொழுது எதிர்மின் முனை அடுத்த மூலக்கூறுவின் நேர்மின் முனையுடன் அருகாமையில் இருப்பது இயற்கை. இதை இருமுனைவு-இடையீடு என்பர். இந்த இடையீடுவே மூலக்கூறுகளை நீர்ம நிலையிலும், திட நிலையிலும் ஒருங்கு சேர்த்து வைத்துக் கொள்ளுகிறது. இந்த இடையீடினால் உண்டாகும் ஈர்ப்பு விசை வாண்டர்வால் விசையைவிட பலமுள்ளது. நிலைமின் விசையை விட பலஹீனமானது.



22-1. (b) இருமுனை திருப்புத்திறனை அளத்தல்

μ = மின்சுமை × இடைத்தூரம். μ-இருமுனைதிருப்புத்திறன்

மின் சுமையென்று முனைவு கொண்ட மூலக்கூறுவின் மின் சுமையைக் குறிக்கிறது. மின்சுமைகளுக்கிடையேயுள்ள தூரம் இடைத் தூரமாகும். மின்சுமை 10^{-10} நிலைமின் அலகில் (electrostatic unit) அளக்கப்படுகிறது. இடைதூரம் ஆன்ங்ஸ்ட்ராம் அலகுவில் (10^{-8} செ.மீ.) அளக்கப்படுகிறது μவின் அலகு டிபை (Debye) ஆகும். இதன் குறியீடு D. ஒரு D யானது 10^{-18} நிலைமின் அலகுக்கு சமமாகும்.

இருமுனைத் திறப்புத் திறம் நேராக அளக்கக் கூடியதல்ல. மின்கடத்தா பொருள் மாறிலியிருந்தே (dielectric constant) வருவவேண்டும். பொருளைச் சுத்தி செய்து தனித்தோ கரைசலாகவோ, இரண்டு இணை (parallel) தகடுகளுக்கு நடுவில் வைக்க வேண்டும். இவ்விரண்டு இணைத்தகடுகளையும் குறிப்பிட்ட மின் அழுத்தத்திற்கு உட்படுத்த வேண்டும். பொருளிலுள்ள மூலக்கூறுவின் உள்ளமைப்புக்கு தகுந்தவாறு தகடு

களுக்கு நடுவில் ஏற்படும் மின்புலம் மாறும். இப்புலத்திலிருந்து மின் கடத்தா பொருள் மாறிலியான —E—கணக்கிடப்படுகிறது.

P (மொத்த தளவிளைவு) $= \frac{M}{D} \times \frac{E-1}{E+2}$ என்பது மசோட்டி-கிளாசியஸ் சமன்பாடு (Masotti-Clausius equation). $P = P_d + P_o$

M—பொருளின் மூலக்கூறெடை எண்

D—அடர்த்தி எண்

E—மின் கடத்தா பொருள் மாறிலி.

மொத்த தள விளைவு என்பது உருக்குலைந்த தளவிளைவும் (P_d) முகப்புநிலைதள விளைவு (P_o)ம் சேர்ந்த கூட்டு தொகையாகும். முனைவற்ற மூலக்கூறுவும் சோதனையின் பொழுது மின்னழுத்தத்தால் முனைவுகொண்ட மூலக்கூறுவாக மாற்றமடைகிறது. இதனால் ஏற்பட்ட தளவிளையே P_d எனப்படும். மூலக்கூறு விலக்கத்திற்கு (molar refaction) சமம்.

$$P_d = \frac{4}{3} \pi N \alpha$$

α—அணு அல்லது மூலக்கூறு உருக்குலைவு

N—அவோகேட்ரோ எண்.

முகப்பு நிலைதள விளைவான P_o பொருளிலுள்ள மூலக்கூறுவின் இருமுனைத் திருப்புத் திறமையைக் (μ) சார்ந்தது அதன் சமன்பாடு.

$$P_o = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3KT}$$

μ—இருமுனைத்திருப்புத் திறம்

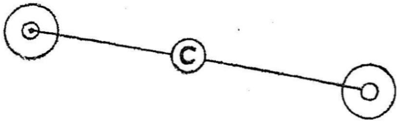
K—போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி.

T—தனி வெப்பநிலை (Absolute temperature) முதலில் E லிருந்து மொத்த தள விளைவைப் பெற்று, மொத்த தள விளைவிலிருந்து P_dயை கழித்து, பிறகு μ-வை தகுந்த முறையில் கணக்கிட வேண்டும்.

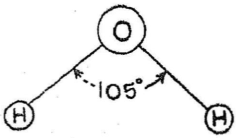
பயன்கள்

கார்பன்டை ஆக்சைடு (CO_2), நைட்ரஸ் ஆக்சைடு (N_2O), கார்பன்டை சல்ஃபைடு (CS_2), மெர்குரிக் குளோரைடு ($HgCl_2$),

முதலிய சேர்மங்கள் பூஜ்ய இருமுனை திருப்புத் திறம் கொண்டவை. ஆகையால் இவைகளின் உள்ளமைப்பு சமச் சீரான நெடுக்கை அமைப்பாகும்.



(ii) நீரின் இருமுனைத் திருப்புத் திறம் 1. 84D சல்ஃபர்டை ஆக்சைடுவின் இருமுனைத் திருப்புத்திறம் 1. 7D ஆகும். இது நீரின் அமைப்பை ஒத்தது.



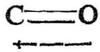
(iii) அமோனியாவில் (NH_3) மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்கின்றன. நைட்ரஜன் மாத்திரம் டெட்ரஹீட்ரனின் மத்தியிலிருக்கிறது. NH_8 யை எடுத்துக் கொண்டால் அது ஒரு பிரமிட் அமைப்பு எனலாம். இம்மாதிரி அமைப்பையே ஆண்டிமோனி டிரைகுளோரைடு, ஆர்சனிக் டிரை குளோரைடு. பாஸ்பரஸ் டிரை குளோரைடு முதலிய சேர்மங்களிலும் காணலாம். அவைகளின் இருமுனை திருப்புத் திறம் கீழ் வருமாறு.

NH_8	1· 46D
$SbCl_3$	3· 75D
$AsCl_3$	2 15D
PCl_8	0· 9D.

(iv) *கார்பன் மானாக்சைடு*

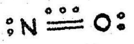
இதன்வாய்பாடு CO. இதே வாய்பாடையுடைய —CO— (கார்போனைல்) தொகுதி ஆல்டிஹைடுவிலும் கீட்டோனிலும் இருக்கிறது. கார்போனைல் தொகுதியான இருமுனைத் திருப்புத் திறம் 2. 7 D. கார்பன் மானாக்சைடுவின் இருமுனைத் திருப்புத்

திறம் 0.12D கார்போனைல் தொகுதியில் கார்பன் முனை நேர் மின் சுமையுடையதாகவும், ஆக்சிஜன் முனை எதிர்மின் சுமை யுடையதாகவும், ஆக்சிஜன் முனை எதிர்மின் சுமையுடையதாக வுமிருக்கிறது. கார்பன் மானாக்சைடுவின் இருமுனைத் திருப்புத் திறம் குறைவாகவிருப்பதற்கு காரணம் எலெக்ட்ரான்களில் சில ஆக்சிஜனிலிருந்து கார்பனுக்கு மாற்றப்பட்டிருக்க வேண்டும். இதை கீழ்வருமாறு எழுதலாம்.



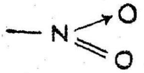
(v) *நைட்ரிக் ஆக்சைடு (NO)*

இதன் இருமுனைத்திருப்புத் திறம் மிகக் குறைவு. $\mu = O$, ID. பாலிங்கின் விளக்கப்படி இதன் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி மூலக் கூறுவின் எல்லாப் பகுதிகளிலும் சீர்மையாகவிருத்தல் வேண் டும். பாலிங்கின் உள்ளமைப்பு வாய்ப்பாடு.



(vi) *நைட்ரோ தொகுதி*

நைட்ரோ தொகுதியின் உள்ளமைப்பு



என்று எடுத்துக்கொண்டால் பாரா-டை நைட் ரோ பென்சினி (para-di-nitrobenzene) ன் இருமுனைத் திருப்புத் திறம் பூஜ்யமாக இருக்க முடியாது, ஆனால் பாரா-டை நைட் ரோபென்சீனின் இரு முனைத் திருப்புத் திறம் பூஜ்யமாகும் இதி லிருந்து நைட்ரோ தொகுதியின் உள்ளமைப்பு ஓர் உடன் இசைவு (resonance) உள்ளமைப்பாக இருத்தல் வேண்டுமென் பது தெளிவாகிறது.

(vii) *பென்சீனின் பதிலீட்டு சேர்மங்கள்*

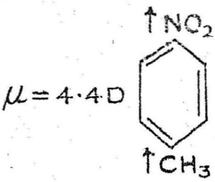
இருமுனை திருப்புத் திறம் ஒரு திசை அளவை (directional quantity) யாகும். சேர்மத்தின் மொத்த இருமுனை திருப்புத் திறத்தை அறிய, படீலீட்டு தொகுதிகளின் இருமுனைத் திறமை அறிவதோடல்லாமல், அது எத்திசையில் திருப்புத் திறமை செயல் படுத்துகிறதென்பதையும் அறியவேண்டும். பிறகு வெக்டார் (vector) முறையில் ஒருங்கு சேர்த்தல் வேண்டும். இம்மாதிரி கணக்கிட்டுக்கிடைத்த இருமுனை திருப்புத் திறமும் நேராக சோதனை வாயிலாக கிடைக்கும் இருமுனைத் திருப்புத்

திறமும் நேராக சோதனை வாயிலாக கிடைக்கும் இருமுனை திருப்புத் திறமும் ஒரே மதிப்பையுடையதாவென்பதை அறிந்து அமைப்பை ஆராயலாம்.

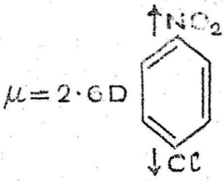
பென்சினின் இருமுனைத் திருப்புத் திறம் பூஜ்யம். நைட்ரோ பென்சீனின் இருமுனைத் திருப்புத் திறம் 3.9D. குளோபென் சீனின் இருமுனைத் திருப்புத் திறம் 1.5D. டொலுவீனின் இரு முனை திருப்புத் திறம் 0.4D.

ஆர்த்தோ இடங்களிலுள்ள இரு உறுப்புக்களின் இடை கோணம் 60° என்றும், மெட்டா (meta) இடங்களிலுள்ள இரு உருப்புக்களின் இடைகோணம் 120° என்றும், பாரா (para) இடங்களிலுள்ள இரு உறுப்புக்களின் இடைகோணம் 180° என்றும் எடுத்துக்கொண்டு $\mu = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + 2\, m_1 m_2 \cos\theta}$ என்ற சமன்பாட்டில் ஈடு செய்து மொத்த இருமுனைத் திருப்புத் திறம் கணக்கிடப்படுகிறது. m_1, m_2 என்பவை முறையே இரு பதிலீட்டு தொகுதிகளின் இருமுனை திருப்புத் திறமாகும். θ என்பது இடைகோணம். தொகுதிகளின் திருப்புத்திறம் நேர் மறையா (+ve) எதிர்மறையா (—ve) என்பதையும் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும்.

நைட்ரோ பிரிவும் மெத்தில் தொகுதியும் ஒரே திசையில் இருமுனை திருப்புத் திறத்தைக் கொடுப்பதால், பாரா-நைட்ரோ டொலுவீனின் இருமுனை திருப்புத்திறம் 4·4D ஆகிவிடுகிறது (≈3·9+0.4). நைட்ரோ பிரிவும், குளோரோ பிரிவும் எதிர் திசையில் இருமுனை திருப்புத் திறத்தைக் கொடுப்பதால் பாரா-குளோரோ-நைட்ரோ பென்சீனின் $\mu = 2{\cdot}6$D (≈3.9—1.5) ஆகவிருக்கிறது.



p – நைட்ரோ டொலுவீன்



p – குளோரோ நைட்ரோ பென்சீன்

(viii) *சிஸ்–டிரான்ஸ் சேர்மங்கள்*

வடிவ ஐசோமெரிசத்திலுள்ள சிஸ்-சேர்மங்களும், சின் சேர்மங்களும் மின் முனைவுப் பிரிவுகளை மூலக்கூறுவின் ஒரே

பக்கத்தில் உடையவை. ஆகையால் இவைகளின் இருமுனைத் திருப்புத்திறம் அதிகம். டிரான்ஸ்-சேர்மங்களிலும் ஆண்ட்டி-சேர்மங்களிலும் மின் முனைவுப் பிரிவுகள் மூலக்கூறுவின் இரு பக்கங்களிலுமிருக்கின்றன. ஆதலால் இவைகளின் இருமுனைத் தடுப்புத் திறம் குறைவு. கொடுக்கப்பட்டுள்ள சேர்மம் எவ்வகையை சேர்ந்தது, என்பதை இருமுனைத் திறத்தின் மதிப்பிலிருந்து கண்டறியலாம்.

22—2. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (Hydrogen bond)

1920 ஆம் ஆண்டில் லாட்டிமரும், ரோடன் பாஷீம் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு அல்லது ஹைட்ரஜன் பாலத்தை (hydrogen bridge) முதலில் கண்டு பிடித்தனர். இரண்டு எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி அதிகமாகவுள்ள, ஃபுளோரின், ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் போன்ற தனிமங்களின் நடுவில் ஹைட்ரஜன் அணு இருக்கும் பொழுது இப்பிணைப்பு தோன்றுகிறது.

குளோரினும் நைட்ரஜனும் சற்றேறக்குறைய ஒரே மாதிரியான எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி (electro negativity) யுடையதாக விருப்பினும் குளோரினுல் ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு வலுவற்றதாக விருப்பதற்கான காரணம் குளோரின், நைட்ரஜனைவிட பெரியதாக விருப்பதேயாகும். எலெக்ட்ரான் கவர் தனிமம் உருவில் சிறியதாக விருப்பின் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் வலுவும் அதிகமாகிறது.

எலெக்ட்ரான் கவர் தனிமம் ஹைட்ரஜனுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் பொழுது பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களை தன்னிடம் வீரியத்துடன் இழுக்கிறது. இதனுல் ஹைட்ரஜன் அணு நேர் மின் தன்மையுடையதாகி விடுகிறது. நேர்மின் தன்மையைப் பெற்ற ஹைட்ரஜன் அடுத்துள்ள மற்றொரு எலெக்ட்ரான் கவர் தனிமத்தை தன்பால் இழுக்கிறது. ஹைட்ரஜன் அணு சிறிய அணுவானதால் அதைச்சுற்றி இரு அணுக்களே இருக்க முடிகிறது. ஹைட்ரஜன் ∴புளூரைடுவிலும், நீரிலும் ஹைட்ரஜன் சயனைடுவிலும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புள்ளது. அதை கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம். புள்ளியிட்ட கோடுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைக் காட்டுகின்றன.

```
                      H          H
                      |          |
H—F........H—F  H—O.........H—O    H—C≡N...H—C≡N
```

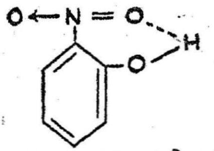
ஹைட்ரஜன் ∴புளூரைடுவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் ஆற்றல் 6. 7 கி. காலரியாகும். நீரில் இப்பிணைப்பின் ஆற்றல்

4.5கி. காலரி. ஹைட்ரஜன் சயனைடுவில் இப்பிணைப்பின் ஆற்றல் 1.30 கி. காலரி. சாதாரண பிணைப்பின் ஆற்றல் சற்றேறக் குறைய 100 கி. காலரி யாதலால் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் வலுவின்மை தெளிவாகிறது.

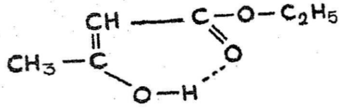
ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலுண்டான மூலக்கூறு இணக்கத்தை (molecular association) நீர், பென்சாயிக் அமிலம், மெத்தில் ஆல்கஹால், எத்தில் ஆல்கஹால், அசெட்டிக் அமிலம் ஃபினுல் முதலியவைகளில் காணலாம். உறைநிலை முறையால் ஃபினுலின் மூலக்கூறெடையை கண்டு பிடிக்கும்பொழுது அதன் மதிப்பு 170 (வாய்பாடு எடை 94) ஆக இருக்கிறது. இது ஃபினுல் நீர்க்கரைசலில் இருபடியாக விருப்பதைக் காட்டுகிறது. இணைப்பு (associated) நீர்மங்களின் கொதிநிலை, மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி முதலியவை சாதாரண நீர்மங்களை விட அதிகமாக விருக்கிறது. வெப்பநிலை குறைந்தாலும், சேர்மத்தின் அடர்வு அதிகமாலுலும் இணக்கம் அதிகமாகிறது. இணைந்துள்ள நீர்மங்கள் மற்ற இணைப்பு நீர்மங்களில் கரைகின்றன. இணைந்திராத நீர்மங்களில் கரைவதில்லை. பென்சீன், குளோரோஃபார்ம், ஈதர் முதலியவை இணைந்திராத நீர்மங்களாகும். கூறப்பட்ட ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் யாவும் சேர்மத்தின் ஒரு மூலக்கூறுவுக்கும் மற்றொரு மூலக்கூறுவுக்கும் இடைபட்ட (inter molecular) பிணைப்பாகும்.

மூலக்கூறுவின் உட்சார்ந்த (Intramolecular) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு :

இதை கொடுகிணைப்பு சேர்மங்களிலும், கிளாத்ரேட் அடைவுச் சேர்மங்களிலும் காணலாம். ஒரே மூலக்கூறுவில் இரு அணுக்களுக்கு நடுவில் பாலம் போன்ற ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு தோன்றுகிறது. அசெட்டைல் அசெட்டோனின் பெரிலியம் சேர்மம், நிக்கல் டை மெத்தில் கிளையாக்சைம் முதலிய கொடுக்கிணைப்பு சேர்மங்களில் இம்மாதிரி பிணைப்பைக் காணலாம், ஆர்த்தோ நைட்ரோ ஃபீனுல், எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு சேர்மங்களிலும் உட்சார்ந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இருப்பதைக் காணலாம். இப் பிணைப்பு இருப்பதால் இச்சேர்மங்களின் உருகுநிலையும் கொதிநிலையும் குறைவாக விருக்கிறது. ஆர்த்தோ நைட்ரோ ஃபீனுலின் உருகுநிலை 44°C, மெட்டா ஐசோமரின் உருகுநிலை 96°C, பாராஐசோமரின் உருகுநிலை 114°C, எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டுவின் கொதிநிலை அதையொத்த சேர்மங்களை விட குறைவாகயிருப்பதைக் காணலாம்.



O- நைட்ரோஃபீனால்



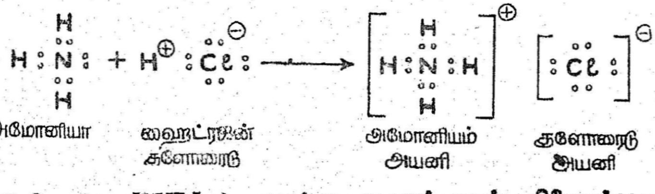
எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு

குவினால் போன்ற சேர்மங்களில் மூன்று மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டு ஓர் கூண்டு போல் ஆகிவிடுகிறது. இக் கூண்டிற்குள் HCl, SO_2, HCN, CH_3OH போன்ற மூலக்கூறுகள் அடைபட்டுக் கிடைக்கின்றன. இதன் வாய்பாடு $(C_6H_6O_2)_3x$ என்பதாகும். x என்பது அடைபட்டிருக்கும் HCl, SO_2 முதலிய மூலக்கூறுகளைக்குறிக்கும். ஃபீனாலும் இம்மாதிரி அடைவுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதன் வாய்பாடு $(C_6H_6O)_4x$ ஆகும். இச்சேர்மங்களின் பொதுப் பெயர் கிளாத்ரேட் சேர்மங்கள் (clathrate compounds).

22-3. ஓனியம் சேர்மங்கள் (Onium compounds)

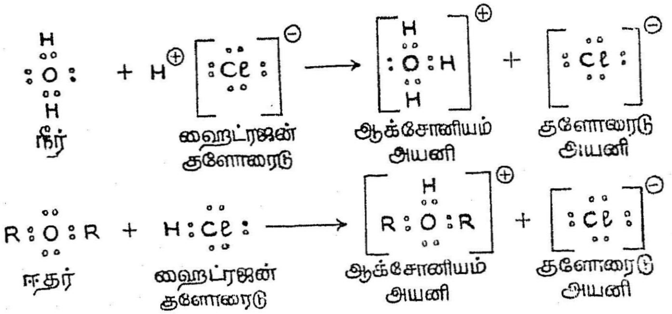
சேர்மத்திலுள்ள அணுவின் சம வலுப்பிணைப்பு அதிகரிப்பதால் ஏற்படும் சேர்மத்தின் பெயர் ஓனியம் சேர்மமாகும். NH_4^+, H_3O^+, PH_4^+, R_3S^+ முதலியவை முறையே அமோனியம் ஆக்சோனியம், பாஸ்போனியம், சல்ஃபோனியம் அயனிகளாகும்.

(i) அமோனியா மூலக்கூறுவிலுள்ள மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் நைட்ரஜனுடன் சமவலுப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. நைட்ரஜனில் எஞ்சியிருப்பது ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டை. ஆகையால் NH_3 மூலக்கூறு எலெக்ட்ரான் வழங்கியாக (donor) விருக்கிறது. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் அமோனியாவுடன் வினை புரியும் பொழுது ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவின் ஹைட்ரஜன் அயனி NH_3யுடன் சேர்ந்து $[NH_4]^+$ அயனியாக உருவாகிறது. நேர்மின் சுமை நைட்ரஜனில் இருக்கிறது என்பது கவனிக்கத்தக்கது. அமோனியம்

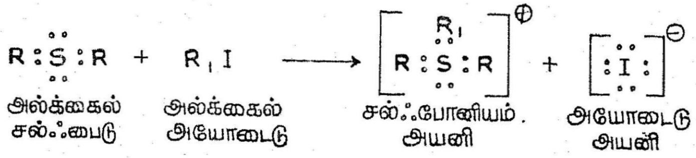


அயனியிலுள்ள $[NH_4]^+$ நான்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளும் ஒரே மாதிரியான சமவலுப்பிணைப்பாகும்.

(ii) நீர் மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் சேரும் பொழுதும், ஈதர் மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் சேரும் பொழுதும், ஆக்சோனியம் அயனி தோன்றுகிறது இச் சேர்க்கையில் ஆக்சிஜனின் சமவலுப்பிணைப்பு இரண்டிலிருந்து மூன்றாக அதிகரிக்கிறது. நேர்மின் சுமை ஆக்சிஜன் அணுவின் மேல் இருக்கிறது.

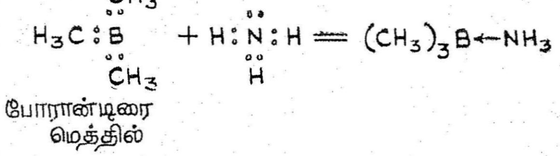


(iii) அல்க்கைல் சல்ஃபைடு அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன் சேர்க்கையுற்று சல்ஃபோனியம் அயோடைடுவை விளைவிக்கிறது.



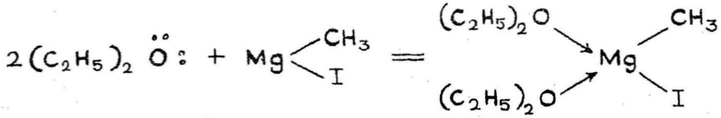
22-4. அணைவுச் சேர்மங்கள் (Complexes)

(i) போரான் டிரை மெத்தில் என்ற சேர்மம் தனித்தியங்கக் கூடியது, அமோனியா மூலக்கூறும் தனித்தியங்கும் தன்மையது இரண்டும் சேர்ந்து ஆயச் சம வலுப்பிணைப்புள்ள (Coordinate covalent link அணைவுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



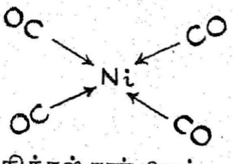
⟶ ஆயச்சமவலுப்பிணைப்பு

(ii) கிர்க்ஞார்டு வினைபொருளில் (grignard reagent) மெக்னீசியம் மெத்தில் அயோடைடுவானது ஈதருடன் அணைவுச் சேர்ம

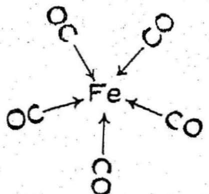


மாக விருக்கிறது. மெக்னிசியத்தைச்சுற்றி எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் உள.

(iii) நிக்கல் கார்பனைல் $Ni(CO)_4$. இரும்புக் கார்பனைல் $Fe(CO)_5$, டங்க்ஸ்ட்டன் கார்பனைல் $W(CO)_6$, முதலியவை அணைவுச் சேர்மங்களாகும். இவைகளில் கார்பன் மானக்சைடுவின் கார்பன் அணு தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையை வழங்குகிறது. இச்சேர்க்கையால் உலோக அணு ஆவர்த்தன அட்டவணையில் அருகாமையிலுள்ள மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகிறது. நிக்கலின் வெளி எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கை 28. மந்த வாயுவான கிரிப்ட்டானின் அமைப்பை பெற மேலும் எட்டு எலெக்ட்ரான்கன் தேவை. இரும்பின் மொத்த வெளி எலெக்ட்ரான், அதாவது, அணு எண் 26. கிரிப்ட்டானின் அமைப்பைப் (அணு எண் 36) பெற மேலும் பத்து எலெக்ட்ரான்கள் தேவை. இவைகளைப் பெற நிக்கல் அணு நான்கு கார்பன் மானக்சைடு மூலக்கூறுவுடனும், இரும்பு அணு ஐந்து கார்பன் மானக்சைடு மூலக்கூறுவுடன் ஆயச்சமவலுப்பிணைப்பு முறையில் சேர்ந்திருக்கின்றன,



நிக்கல் கார்பனைல்



இரும்பு கார்பனைல்

22-5. *வாண்டர்வாஸ்—லண்டன் விசை* (Vander waals and London force)

வாண்டர் வால்ஸ்வாயு நிலை சமன்பாடு

$\left(P + \frac{a}{V_2}\right)(V-b) = RT$ல் P, என்பது அழுத்தம், V, கன

அளவு R, வாயுமாறிலி, T தனி வெப்பநிலை a, b, வாண்டர் வால்ஸ்மாறிலிகள் ஆகும். a என்பது ஈர்ப்புத் தன்மையை சார்ந்தது. b என்பது ஈர்ப்புத்தன்மையையும், எதிர்த்துத் தள்ளும் தன்மையையும் சார்ந்தது.

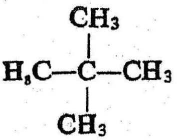
மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசை மூன்று விதக் காரணங்களால் உண்டாகிறது. (முகப்புநிலை விளைவு (orientation effect). இது இரு முனை திருப்புத்திறன் (dipolemoment) கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சியின் விளைவாகும். (ii) இருமுனைத் திருப்புத்திறம் கொண்ட இரு மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று நெருங்கும் பொழுது உண்டாகும் தூண்டு விளைவு (inductive effect) ஆகும். (iii) பிரிகை விளைவு (Dispersion effect). இதுவே வாண்டர் வால்ஸ் லண்டன் விசையும் ஆகும். இதை முதலில் 1930 ஆம் ஆண்டில் லண்டன் என்ற விஞ்ஞானி விளக்கினார், முனைவற்ற (non-polar) மூலக்கூறுகளில் இவ்விசையைக் காணலாம்.

மூலக்கூறுவில் எலெக்ட்ரானும், அணுவின் உட்கருவும், அதிர்வை (vibration) கொடுத்துக் கொண்டேயிருக்கின்றன. இதனால் முனைவற்ற மூலக்கூறுவிலும் நேர்மின் சுமையும் எதிர் மின் சுமையும் அவ்வப்போது தோன்றி மறைகின்றன. மின் சுமை தோன்றும் பொழுதெல்லாம் தற்காலிகமாக இரு முனைகள் தோன்றுகின்றன. இரு முனைகளின் தோன்றலால், முகப்பு நிலை விளைவும், தூண்டு விளைவும் தோன்றி மறைகின்றன. கவர்ச்சி விசையும் தோன்றுகிறது. இக்கவர்ச்சி விசையை வாண்டர் வால்ஸ்-லண்டன் விசை என்று கூறுவது வழக்கம்.

இவ்விசையைத் தவிர சமச் சீரற்ற சில மூலக்கூறுளில் நான் முனைவு (quadrapole) விசை என்று ஒன்றுண்டு. உதாரணமாக நியோபெண்ட்டேனையும் *n*-பெண்ட்டேனையும் எடுத்துக் கொண்டால் நியோ-பெண்ட்டேன் ஒரு சமச சீருள்ள மூலக்கூறு *n*-பெண்ட்டேன் ஒரு சமச் சீரற்ற மூலக்கூறு இதில் நான் முனைவு விளைவுகள் உண்டு. ஆகையால் *n*-பெண்ட்டேனின் கொதிநிலை அதிகமாகவுள்ளது.

$CH_3 \; CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_8$

n–பெண்ட்டேன்.



நியோபெண்ட்டேன்.

சமவலுப்பிணைப்புள்ள சேர்மங்களின் கொதிநிலை, மின் வலுப்பிணைப்பையுடைய சேர்மங்களின் கொதிநிலையை விட குறைந்ததாகும். இருமுனைத் திருப்பு திறமுடைய தொகுதிகளை சேர்மத்தினுள் புகுத்தினல் சேர்மத்தின் கொதிநிலை அதிகரிக்கிறது. மூலக்கூறு இணக்கத்தை தன்னிடையே கொண்ட சேர் மங்களின் கொதிநிலை சாதாரண சேர்மங்களைவிட அதிகமாக விருக்கும் சிஸ் (cis) சேர்மத்தின் கொதிநிலை, டிரான்ஸ் (trans-) சேர்மத்தின் கொதிநிலையை விட அதிகமாக விருக்கும்.

மூலக்கூறு இணக்கமே கொதிநிலை அதிகரிப்புக்குக் காரண மென்பதை அசெட்டிக் அமிலம், நீர், ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு, முதலிய சேர்மங்களில் காணலாம். அசெட்டிக் அமிலம் இரு படியாகவே $(CH_3\ COOH)_2$ பெரும்பாலும் இருக்கிறது. ஆவர்த் தன அட்டவணையின் பத்தியில் முதலாவது தனிமம் ஆக்சிஜன், இரண்டாவது தனிமம் சல்ஃபர். சல்ஃபரின் அணு எடை எண் ஆக்சிஜனை விட அதிகமானது. இருப்பினும் அறை வெப்ப நிலை யில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு ஆவியாகவிருக்கிறது, நீர் திரவ மாகவிருக்கிறது. நீர் மூலக்கூறுகளின் இணக்கமே இதற்கு காரணம். ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு மூலக்கூறுகளில் இணக்கம் (association) இல்லை. இவ்விணக்கங்களுக்கான முக்கிய காரணம் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பேயாகும். ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடுவின் கொதிநிலை + 19°C. இதில் இணக்கம் உண்டு. மற்ற ஹைட் ரஜன் ஹாலைடுகளின் கொதிநிலை மிகக் குறைவு (HCl—85°C HBr—69°C; HI—35°C).

22-6- *பரப்பு இழுவிசை* (Surface tension)

திரவத்தின் பரப்பின் மேல், ஒரு செ. மீ. நீளக் கோட்டின் மேல் செங்குத்தாக இயங்கும் விசைக்கு பரப்பு இழுவிசை யெனப்பெயர் இது டயின் செ. மீ.$^{-1}$ என்ற அலகில் அளக்கப் படுகிறது.

திரவத்தின் மேல்பரப்பில் இருக்கும் ஒரு புள்ளியை எடுத் துக்கொண்டால், அதை பக்கத்திலுள்ள மூலக்கூறுகளும், திரவத்தினுள்ளேயிருக்கும் மூலக்கூறுகளும் தன்னிடையே இழுக் கின்றன. திரவப் பரப்பு, இவ்வகை இழுப்பினல், சவ்வு போன்று தோற்றமளிக்கிறது. திரவப் பரப்பை விரிய விடாமல் தடுக்கும் விசைக்கு பரப்பு இழுவிசை எனப்பெயர். இதை நுண் குழாய் முறை, டென்சியோ மீட்டர் முறை, ஸ்டாலக்மோ மீட்டர் முறை, குமிழி (bubble) முறை முதலிய முறைகளால் அளக்கலாம்.

திரவத்தின் பரப்பு இழுவிசை அதன் வெப்ப நிலையைச்சார்ந்ததாகும். வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்க பரப்பு இழுவிசை குறைகிறது. நிலைமாறு வெப்ப நிலையில் பூஜ்ய மதிப்பை அடைகிறது. பரப்பு இழு விசையையும், வெப்ப நிலையையும் சம்பந்தப்படுத்தி அனுபவ அடிப்படையிலான (empirical) சமன் பாடுகள் பல உண்டு. ராம்சே—ஷீல்ட்ஸ் சமன்பாடு (Ramsay—Shields equation) அதில் ஒன்றாகும்.

$$\gamma\left(\frac{M}{\delta}\right)^{2/3} = k\,(t_c - t - 6)$$

γ—பரப்பு இழு விசை

M—திரவத்தின் மூலக்கூறு எடை எண்

δ—திரவத்தின் அடர்த்தி

t_c—நிலைமாறு வெப்பநிலை (critical temperature)°C.

t—அறை வெப்பநிலை °C.

$\gamma\left(\frac{M}{\delta}\right)^{2/3}$ என்பது மோலார் பரப்பு ஆற்றலைக் காட்டுகிறது. K என்பது ஒரு மாறிலி. இணக்கமற்ற திரவங்களுக்கு K-ன் மதிப்பு 2·12 ஆகும். திரவத்தில் இணக்கமிருப்பின் K-ன் மதிப்பு 2·12 க்கும் குறைவு. இணக்க விகிதத்தை (Degree of association) கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டை பயன்படுத்தி அறியலாம்.

$$x = \left(\frac{2{\cdot}12}{K}\right)^{3/2} \quad x\text{—இணக்கத்தின் விகிதம்}$$

22-7. *பாரக்கார்* (Parachor)

1924 ஆம் ஆண்டில் சஜ்டன்(Sugden) என்ற விஞ்ஞானி பரப்பு இழு விசையை தழுவிய அனுபவ அடிப்படையிலான சமன்பாடு ஒன்றினை வருவினார். இச்சமன்பாட்டினால் கிடைக்கப்பட்ட மதிப்புக்கு பாரக்கார் என்று பெயர். இது மூலக்கூறுவின் அமைப்புச் சேர்ப்புப் (Additive-constitutive) பண்பாகும். பாரக்காரிலிருந்து மூலக்கூறு இணக்கத்தையும், அமைப்பையும் கண்டறியலாம்.

$$P = \frac{M\gamma^{1/4}}{D-d}$$

P—பாரக்கர்

M—திரவத்தின் மூலக்கூறு எடை எண்

γ—பரப்பு இழு விசை

D—திரவத்தின் அடர்த்தி

d—அதே வெப்ப நிலையிலுள்ள
ஆவி அடர்த்தி

P வெப்ப நிலையை சார்ந்ததல்ல. வெப்ப நிலையை மாற்றி $\gamma = 1$ என்ற மதிப்பைப் பெறும்படி செய்து d யையும் புறக் கணித்தால்

$$P = \frac{M}{D} = \text{மோலார் கன அளவு}$$

ஆகையால் பாரக்கர் ஒரு மோலார் கன அளவை எனக் கொள்ளலாம்.

படிவரிசையை எடுத்துக் கொண்டால், அடுத்தடுத்துள்ள இரு படிகளுக்குமிடையேயுள்ள பாரக்கர் வித்தியாசம், ஒரே மாதிரியாகவிருப்பதைக் காணலாம். அடைபட்ட அலி∴பாட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன்களான மீத்தேன், ஈத்தேன். புரொப்பேன் முதலிய படிகளுக்கு (homologues) இடையேயுள்ள பாரக்கர் வேறுபாடு 39 ஆகும். அது போலவே கீட்டோன் களில் டைமெத்தில் கீட்டோனுக்கும், மெத்தில்-ஈத்தில் கீட்டோனுக்குமுள்ள பாரக்கர் வித்தியாசம் 39. இதிலிருந்து CH_2 தொகுதிக்கான பார்க்கர் 39 என்பது தெரிய வருகிறது. $C_nH_{2n}+2$ என்ற பார∴பினின் பாரக்கரை முதலில் கண்டு பிடித்து அதிலிருந்து $39n$ யை கழித்தால் 2H—ன் பாரக்கர் கிடைக்கும். இதன் அளவு 34·3 ஆகும். ஆகையால் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் பாரக்கர் $= \frac{34{\cdot}3}{2} = 17{\cdot}15$. 39லிருந்து 34·3யை கழித்தால் கார்பன் அணுவின் பாரக்கர் கிடைக்கும். இதன்மதிப்பு 4·7. இம்முறையை பின்பற்றி பல அணுக்களின் பாரக்கரை கணக்கிடலாம்.

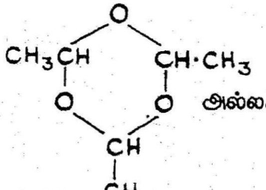
உள்ளமைப்பு சிலவற்றின் பாரக்கரும் இம் முறையில் கணக்கிட்டிருக்கிறுர்கள். எடுத்துக்காட்டாக இரட்டைப் பிணைப்பின் பாரக்கர் 23·2, மும்மைப்பிணைப்பின் பாரக்கர் 46 6 ஆறு உறுப்பு வளையத்தின் பாரக்கர் 6·1.

பாராக்கரின் பயன்கள்

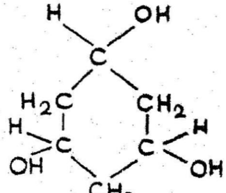
(i) *மூலக்கூறு இணக்கம் :-* எடுத்துக்கொண்ட திரவத்தின் பரப்பு இழு விசையிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாரக்கர், அணு அமைப்பிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாரக்கரைவிட குறைவாகவிருந்தால் திரவத்தின் அமைப்பில் வேறுபாடு இருக்கிறதென்பது தெரியவருகிறது. இக்குறைவு இணக்கத்தாலென்ருல் வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் இரண்டின் மதிப்பும் ஒன்ருகிவிடும். உதாரணமாக எத்தில் ஆல்கஹாலின் பரப்பு இழு விசையிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாரக்கர் 125. 4 (30°C) அணு அமைப்பிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாரக்கர் 132. 2 200°Cக்கு வெப்பநிலையை உயர்த்திஞல் இருமதிப்புகளும் 132.2 ஆகவிருக்கின்றன. இரண்டுக்குமுள்ள வித்தியாசம் (132. 2— 125. 4) 6·8. இது ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலான இணக்கத்திஞலாகும் என்பது சமவலுப்பிணைப்பின் பாராக்காரிலிருந்தும் அரை முனைவு பிணைப்பு (semi polar bond) வின்பாராக்கார் மதிப்பிலிருந்தும் சரியென கண்டுபிடிக்கப் பட்டுள்ளது.

மூலக்கூறு இணக்கம் நீரிலும் உண்டு என்பதை பாராக்கர் மதிப்பிலிருந்து அறியலாம்.

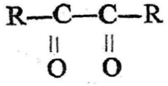
(ii) *பாரால்டிஹைடுவின் அமைப்பு :-* பாரால்டிஹைடு மூன்று அசெட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறுகளாலானது. ஒரு அசெட்டால்டிஹைடு, CH_3CHO, மூலக்கூறுவின் பாராக்கார் 121. 2. மூன்று மூலக்கூறுவின் பாராக்கார் $3 \times 121.2 = 363.6$ பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாரக்கார் மதிப்பு 298·7. இவ்விரண்டு மதிப்புகளின் வித்தியாசம் $363{\cdot}6 - 298{\cdot}7 = 64.9$. இது மூன்று இரட்டை பிணைப்புகளின் மதிப்பாகும். இதிலிருந்து பாரால்டிஹைடு சேர்மத்தில், அசெட்டால்டிஹைடுவின் ஆக்கிஜனைச் சேர்ந்த இரட்டைப் பிணைப்பு, மறைந்துவிட்டது என்பது தெளிவாகிறது. அதன் அமைப்பு கீழ்வருமாறு இருக்க வேண்டும்.



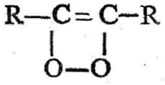
அல்லது



(iii) பென்சில் என்ற அரோமேட்டிக் சேர்மம், பர் ஆக்சைடு அமைப்பிலாவது டைகீட்டோன் அமைப்பிலாவது இருக்கலாம். பரப்பு இழு விசையிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாரகர் மதிப்பு 481. இரு அமைப்புகளுக்கும் அணு பாராக்கர் மதிப்புகளிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. டைகீட்டோனின் மதிப்பே சோதனை மூலம் கிடைத்த மதிப்புக்கு ஒப்பாக விருப்பதால் அவ்வமைப்பே சரியென கருத வேண்டும்.



டைகீட்டோன் அமைப்பு
பாரக்கார் = 476.



பர் ஆக்சைடு அமைப்பு
பாரக்கார் = 464.

(iv) *கார்பன் மாணுக்சைடுவின் அமைப்பு* :-

கார்பன் மாணுக்சைடு C=O என்ற அமைப்பிலாவது $C \overset{=}{\underset{\leftarrow}{}} O$ என்ற அமைப்பிலாவது இருக்கலாம். முதலாவது அமைப்பின் படி அணு பாராக்கார் மதிப்பிலிருந்து கணக்கிடப்பட்டது 48. இரண்டாவது அமைப்பின் படி கணக்கிடப்பட்ட பாராக்கார் மதிப்பு 61.6. கார்பன் மாணுக்சைடுவின் பரப்பு இழு விசையிலிருந்து கிடைத்த பாரக்கார் மதிப்பு 69·8. இதிலிருந்து இரண்டாவது மதிப்பு சற்றேறக் குறைய சரியெனத் தெரிகிறது. இரண்டாவது மதிப்புக்கும் சோதனை வாயிலான மதிப்புக்குமுள்ள வேறுபாடு (69·8—61.6 = 8·2) கணிசமாகவிருப்பதால் கார்பன் மாணுக்சைடுவின் அமைப்பு ஓர் உடனிசைவு அமைப்பாகவுமிருக்கலாம் எனக் கருதப்படுகிறது.

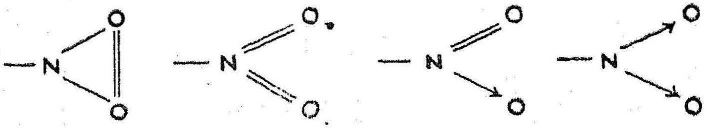
(v) *ஐசோ சயனைடு பிரிவின் அமைப்பு*

ஐசோ சயனைடு தொகுதி— N=C என்ற அமைப்பிலாவது $—N \overset{=}{\underset{\rightarrow}{}} C$ என்ற அமைப்பிலாவது இருக்க வேண்டும். முதல் அமைப்பிற்கு அணு பாராக்கரிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாராக்கார் மதிப்பு 40.5. இரண்டாவது அமைப்பிற்கு அம் மதிப்பு 62.3 ஆகும் பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்த பாரக்கார் மதிப்பு 66. இதிலிருந்து இரண்டாவது அமைப்பான $—N \overset{=}{\underset{\rightarrow}{}} C$ சரியெனக் கருதப்படுகிறது.

(vi) நைட்ரோ பிரிவின் அமைப்பு :-

பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து அதாவது சோதனை வாயிலாக நைட்ரோ பிரிவின் பாரக்கார் மதிப்பு 73 என்று கண்டு பிடிக்கப் பட்டுள்ளது. நைட்ரோ தொகுதி கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள நான்கு அமைப்புகளில், ஏதாவதொன்றில் இருக்கலாம். அணு பாராக்கரிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட ஒவ்வொரு அமைப்பின் பாரக்கர் மதிப்பும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் III அமைப் பின் மதிப்பு சோதனை மதிப்புக்கு ஒப்பாக விருப்பதால் III அமைப்பே சரியென கருத வேண்டியிருக்கிறது.

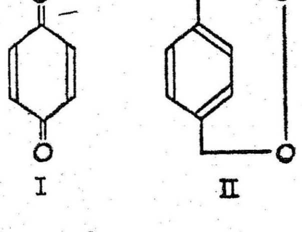
I II III IV



பாரக்கார் 69·2 பாரக்கார் 98·9 பாரக்கார் 74·1 பாரக்கார் 49·3

(vii) குயினோனின் உள்ளமைப்பு :-

குயினோன் I அமைப்பிலாவது II அமைப்பிலாவது இருக்க வேண்டுமென கருதப்பட்டது. அணுபாராக்கர் மதிப்புகளை வைத்துக்கொண்டு கணக்கிட்டதில் அமைப்பு Iன் மதிப்பு 236.1 அமைப்பு IIன் மதிப்பி 219. பரப்பு இழுவிசையை கண்டுபிடித்து அதிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாரக்கார் மதிப்பு 236.8. இதி லிருந்து அமைப்பு I சரியென கருதப்படுகிறது.



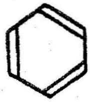
I II

(viii) பென்சீனின் அமைப்பு :-

20°Cல் பென்சீனின் பரப்பு இழுவிசை 29. 3 டயின் செ. மீ. அதன் மூலக்கூறெடையின் 78. 1. 20° Cல் அடர்த்தி = 0. 878

$$P = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D} = \frac{78.1 + (29\ 3)\ \frac{1}{4}}{0.\ 878} = 206.\ 5$$

பென்சீனில் 6 கார்பன் அணுக்கள், 6 ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகள், ஓர் ஆறுறுப்பு வளையம், முதலியவை இருப்பதாக (அனுமானித்து)க் கொண்டு அதன் பாராக்கரை கணக்கிட்டால் அதன் மதிப்பும் 206·5 இருப்பதைக் காணலாம். இதிலிருந்து கெகுலி வாய்பாடு சரியென கருத வேண்டும்.



கெகுலி வாய்பாடு

பென்சீன்

6 கார்பனின் பாரக்கர்	$6 \times 4{\cdot}7 =$	28·2
6 ஹைட்ரஜனின் பாரக்கர்	$6 \times 17{\cdot}1 =$	102·6
3 இரட்டைப் பிணைப்புகள்	$3 \times 23{\cdot}2 =$	69·6
ஓர் ஆறுறுப்பு வளையம்		6·1
	மொத்தம்	206·5

22—8— ஆவி உள்ளுறை வெப்பம் (Latent heat vapourisation)

இயக்கக் கொள்கையின் (Kinetic theory) படி மூலக்கூறுகள் முக்கியமாக, வாயுக்களிலும் நீர்மங்களிலும், எப்பொழுதும் இயங்கிக்கொண்டேயிருக்கின்றன. நீர்மங்களில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள தூரம் குறைவு. கவர்ச்சி அதிகம் மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று மோதிக்கொள்ளும் பொழுது அவைகளில் சிலவற்றின் ஆற்றல் அதிகரிக்கவும், சிலவற்றின் ஆற்றல் குறையவும் செய்கிறது. அதிக ஆற்றலை பெற்ற நீர்ம மூலக்கூறுகளின் சில நீர்மத்தினின்று நீங்கி ஆவியாக மாறி விடுகின்றன. அதிக ஆற்றலையுடைய மூலக் கூறுகளை இழந்த நீர்மத்தை முழுவதுமாக ஆவியாக மாற்றவேண்டுமாகில் ஆற்றலை ஊட்டவேண்டும். இது வெப்ப ஆற்றலாகவே ஊட்டப் படுகிறது. ஒரு கிராம் நீர்மத்தை முழுவதுமாக ஆவியாக மாற்ற தேவைப்படும் வெப்ப ஆற்றலை ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பம் (l) என்றும், ஒரு கிராம் மோல் நீர்மம் ஆவியாவதற்கு தேவையான வெப்ப ஆற்றலை மோலார் ஆவி உள்ளுறை வெப்பம் (L) என்றும் அழைக்கிறோம்.

L (Molar latent heat of vapourisation) =ml

m- மூலக் கூறு எடை எண்.

L- ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பம் (latent heat of vapourisation)

டிரௌட்டன் விதி (Trouton's rule)

$$\frac{L}{T} = 21$$

T-நீர்மத்தின் தனி வெப்ப கொதிநிலை (Absolute temperature of boiling point), பென்சீன், கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு போன்ற இணக்கமில்லாத நீர்மங்களில் இவ்விதி பொருந்துகிறது. இணக்கத்தையுடைய நீர்மங்களான நீர், ஆல்கஹால், போன்றவைகளில் இம்மதிப்பு 21 ஐ விட அதிகமாகவிருக்கிறது. நீர்மம் இணக்கத்தை யுடையதா வென்பதை யறிய இதை பயன்படுத்தலாம்.

நீரில் $$\frac{L}{T} = \frac{18 \times 539{\cdot}6}{373} = 26$$

எத்தில் ஆல்கஹாலில் $$\frac{L}{T} = \frac{46 \times 216{\cdot}5}{352} = 28{\cdot}4$$

22-9. *ஒளியியல் அனிசோடிராபி* (Optical anisotropy)

உருவமற்ற (amorphous) திடப் பொருள்களும், கனசதுர படிகங்களும் எல்லா திக்குகளிலும் ஒரே ஒளியியல் பண்பு கொண்டவைகளாக விருக்கின்றன. கனசதுர மற்ற படிகங்கள் ஆயத்திற்கு (coordinates) தக்கவாறு பண்புடையவை. இவைகளை அனிசோடிராபி படிகங்கள் என அழைப்பர்.

ஐஸ் லண்ட்ஸ்பார் (Iceland spar) என்ற கால்சியம் கார்பனேட்டு படிகத்தில் அனிசோடிராபியைக் காணலாம். அனிசோடிராபிப் பண்புகளில் ஒன்று இரட்டை ஒளிவிலகல் (double refraction or birefringence) ஆகும். ஒளிக்கதிர் அதன் ஊடே செல்லும் பொழுது இரண்டு பிரிவுகளாக பிரிந்து ஒவ்வொரு பிரிவும் வெவ்வேறு வழியை பின்பற்றுகிறது. இவைகளின் திசை வேகங்களும், ஒளிவிலகல் எண்ணும் வேறு. ஒவ்வொரு படிகத்திற்கும் ஒன்று அல்லது இரண்டு திக்குகளில் பண்புகள் ஒழுங்கு முறையிலிருக்கும். இத்திக்கு அல்லது கோட்டை ஒளி அச்சு (optic axis) என்றழைப்பது வழக்கம். டெட்ரகனர், அறுகோணம், ராம்போ ஹீட்ரல் முதலிய படிகங்களில் ஒரு ஒளி அச்சுதான் உண்டு. ராம்பிக், மானோ கிளினிக் டிரை கிளினிக் என்ற வகைகளில் இரு அச்சுகள் (biaxial) உண்டு.

22-10. *ஒளி உறிஞ்சல்* (Light absorption)

கதிர் வீச்சல் (radiation) உறிஞ்சும் ஊடகத்தின் வழியே செல்லும் பொழுது, தூரத்துடன் குறையும். கதிர் வீச்சின்

செறிவின் விகிதம் படுகதிரின் துவக்க செறிவுக்கு நேர் விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும்.—இதுவே லாம்பர்ட் (Lambert) விதியாகும்.

$$I_x = I_o\ e^{-kx}$$

I_o துவக்க செறிவு

I_x ஊடகத்தின்

வழியே x தூரம் சென்ற

பிறகு செறிவு

K—உறிஞ்சும் குணகம். இது ஊடகத்திற்கும், கதிர் வீச்சலுக்கும் தகுந்தவாறு மாறும்.

ஊடகம் கரைசலாக விருப்பின் உறிஞ்சும் ஆற்றல் கரைசலின் அடர்வுக்கு தகுந்தவாறு மாறும். கரைசலின் நீளத்திற்கு தகுந்தவாறும் மாறும். இதற்கு பயன்படும் விதி பீர்-லாம்பர்ட்விதியாகும் (Beer-Lambert law).

$$I_x = I_o\ e^{-\epsilon cx}$$

ϵ—மோலார் உறிஞ்சும் குணகம் அல்லது கரை பொருளின் உறிஞ்சும்தன்மை (absorptivity)

c—மோலார் அடர்வு (molar concentration)

கதிர் வீச்சலின் செறிவு, வினாடிக்கு, சதுர செ.மீ. பரப்பின் மீது விழும். போட்டான்களின் (photons) எண்ணிக்கையாகும் இது போலவே வெளிவரும் கதிர் வீச்சலின் செறிவையும் (intensity) கணக்கிட வேண்டும்.

22-11. மூலக்கூறு விலக்கம் (Molecular Refraction)

1880 ஆம் ஆண்டில் எச். எ. லாரென்ட்ஸ் (H. A. Lorentz) என்பவரும் எம். எ. லாரென்ஸ் (L. A. Lorenz) என்பவரும் ஒளி விலகல் எண்ணையும், பொருளின் அடர்த்தியையும் சம்பந்தப்படுத்தி ஒரு சமன்பாட்டை வரைந்தனர்.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2},\ \frac{1}{\delta}=R$$

n—ஒளி விலகல் எண் (refractive index)

δ—பொருளின் அடர்த்தி

R—ஒளி விலகல் தன்மை (Refractivity)—மாறிலி

இச்சமன் பாட்டை மூலக்கூறெடை எண்ணால் (M) பெருக்கினால் மூலக்கூறு விலக்கம் (R_m) கிடைக்கிறது. R_m பொருளின்

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\delta} = R_m$$

எலெக்ட்ரான் தளவிளைவுக்கு சமமாகும். இது சற்றேறக்குறைய P_d அல்லது உருக்குலைந்து தள விளைவுக்கு சமமென எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. உருக்குலைந்த தள விளைவு என்பது எலெக்ட்ரான் தளவிளைவும், அணுத்தள விளைவும் சேர்ந்த தாகும். அணுத்தள விளைவு மிகச் சிறிய மதிப்பேயுடைய தாகையால் அதை புறகணித்து $P_d \approx R_m$ என்று கொள்ளப் படுகிறது.

மூலக்கூறு விலக்கம் மூலக்கூறுவின் சோப்பு-அமைப்பு (additive-constitutive) பண்புகளில் ஒன்றாகும். அணு விலக்கம் தொகுதி விலக்கம், அமைப்பு விலக்கம் —இவையாவும் சேர்ந்ததே மூலக்கூறு விலக்கமாகும். படி வரிசையில் (Homologous series) ஒரு படிக்கும் அடுத்த படிக்குமுள்ள மூலக்கூறு விலக்க வேறுபாடு ஒரே மாதிரியிருப்பதைக் காணலாம். பென்ட்டேனை எடுத்துக் கொண்டால் அதன் மூலக்கூறு விலக்கம் 25.29 க.செ.மீ./மோல் ஆகும். பென்ட்டேனில் 5 CH_2 தொகுதியும் 2Hம் இருக்கிறது. ஒரு CH_2 தொகுதியின் சராசரி தொகுதி விலக்கம் 4·618. ஆகையால் ஒரு ஹைட்ரஜனின் அணு விலக்கம் $= \frac{25\cdot29 - 5 \times 4\cdot618}{2}$ $= 1\cdot1$ க.செ.மீ. அணு. இம்மாதிரியே கணக்கிட்டு சில முக்கிய அணு விலக்கங்களையும் அமைப்பு விலக்கங்களையும் பெறலாம். சோடியம் D-கோட்டை பயன்படுத்தி ஒளி விலகல் எண்ணை கண்டுபிடிப்பது வழக்கம்.

அணு	R_m க. செ. மீ. ல் D—கோடு
C	2·418
H	1·100
Cl	5·844
Br	8·741
I	13·954
$>C=C<$	1·730
$-C\equiv C-$	1·977
ஆல்கஹால்-O-	1·526
6-கார்பன் வளையம்	—0·15

பயன்கள்

(i) ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறு விலக்கத்தின் உதவியால் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஒரு சம வலுப்பிணைப்பு சேர்மமென உறுதி செய்யப்பட்டது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவிலுள்ள குளோரின் அணு விலக்கம் 5·84 க. செ. மீ. மெத்தில் குளோரைடுவிலுள்ள குளோரின் அணு விலக்கம் 6·60 க. செ. மீ. குளோரின் அயனியின் விலக்கம் 9·0 க.செ.மீ. இதிலிருந்து ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவில் குளோரின் அணு சம வலுப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறதெனத் தெரிகிறது. ஏனெனில் மெத்தில் குளோரைடு ஒரு சம வலுப்பிணைப்பு சேர்மம்.

(ii) *ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு* (Conjugate double bond)

ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு ஒரு சேர்மத்திலிருந்தால், அதன் மூலக்கூறு விலக்கம் எதிர்பார்ப்பதை விட அதிகமாகவேயிருக்கும். இதை ஒளி மிகைப்பு (optical exaltation) என்று கூறுவர். α-டர்ப்பீனிலும் β-டர்ப்பீனிலும் ஒரே வகையான அணுக்களும், ஒரே எண்ணிக்கையுள்ள இரட்டைப் பிணைப்புகளும் இருக்கின்றன. இருப்பினும் α-சேர்மம் ஒளி மிகைப்பைக் காட்டுவதால் அதில் ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு உளது என்று கருத வேண்டுயிருக்கிறது. β-சேர்மத்தில் அவ்விதப் பிணைப்பு இல்லை.

(iii) *அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் :*

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் கீட்டோ ஈனால் இயங்கு சமநிலை (Keto-enol tautomerism) யில் இருக்கிறது. கீட்டோ அமைப்பை மாத்திரம் எடுத்துக்கொண்டு அதன் மூலக்கூறு விலக்கத்தை அணு, அமைப்பு விலக்கங்களிலிருந்து கணக்கிட்டால், அதன் மதிப்பு 31·57 க.செ.மீ. அதுபோல ஈனால் சேர்மத்தின் கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு விலக்கம் 34·42க.செ.மீ. அறை வெப்ப நிலையில் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் ஒளி விலகல் எண்ணிலிருந்து அதாவது சோதனை மூலம் கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு விலக்கம் 32 க. செ. மீ. இதிலிருந்து அறை வெப்பநிலையில் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் பெரும்பாலும் கீட்டோ வடிவத்திலிருப்பதாகத் தெரிகிறது. ஈனால் வடிவத்தின் மூலக்கூறு விலக்கம் அதிகமாகவிருப்பதற்கான முக்கிய காரணம் அது ''ஒளிமிகைப்பு'' வை காட்டுவதேயாகும்.

(iv) பென்சீன்

பென்சீனின் மூலக்கூறு விலக்கம் (ஒளிவிலகல் எண்ணிலிருந்து கிடைக்கப் பெற்றது) 26.00 க. செ. மீ. மோல் ஆகும். பென்சீனில் 6 கார்பன் அணுக்கள், 6 ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகள், ஒரு 6-கார்பன் வளையம்—முதலியவை இருப்பதாகக் கொண்டு அவைகளின் அணு அமைப்பு விலக்கங்களைக் கூட்டிக் கிடைத்த மதிப்பு 26.15 க. செ. மீ / மோல் ஆகும். இதிலிருந்து கெக்குலேயின் பென்சீன் அமைப்பு சரியெனக் கொள்ளப்படுகிறது.

22—12 மூலக்கூறு நிறமாலை (Molecular spectra)

மூலக்கூறு நிறமாலைக்கு பட்டைநிற மாலை (band spcetra) என்ற பெயருமுண்டு. அணு நிறமாலைகள் கோடுகளானவை. மூலக்கூறு நிறமாலை பட்டைகளாலானவை. பட்டைநிற மாலையில் ஒவ்வொரு பட்டையும் பலநெருங்கிய கோடுகளாலானவை. கரிம மூலக்கூறுகளை தொகுக்கும் போது வினைத் தொகுதிகள் (functional groups) எவை சேர்மத்திலிருக்கின்றன வென்பதை கைரேகைப் போலுள்ள புறச் சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலை (Infrared absorption spectra) யிலிருந்து அறியலாம். எந்தெந்த செயல்புரி பிரிவுக்கு எந்த அலை நீளத்தில் உட்கவர் நிறமாலையின் கோடு கிடைக்குமென்பதை, தெரிந்த சேர்மங்களின் நிறமாலை ஒளிப்படலத்திலிருந்து, ஒப்பிட்டுப் பார்த்து அறிகிறார்கள்.

ஒளியானது, குவாண்டம் கொள்கையின்படி, பல ∴போட்டான்களாலானது. ஒரு போட்டானின் (photon) ஆற்றல் $E=h\nu$ h-என்பது பிளான்க் மாறிலி. அதன் மதிப்பு 6.6×10^{-27} எர்க் வினாடி. ν என்பது அதிர்வெண் (frequency). ν அதிகரித்தால் ∴போட்டானின் ஆற்றல் அதிகரிக்கும். அதிர் வெண்ணின்படி வெவ்வேறு ஆற்றலுள்ளவைகளாக பட்டை நிறமாலையை பிரிக்கலாம். (i) தூரம் புறச்சிவப்பு (far infrared) நிறமாலை. இது குறைந்த ஆற்றலையுடையது மூலக்கூறுவின் அணுக்களை மாத்திரம் சுழற்றும் தன்மையது. (ii) அண்மை புறச் சிவப்பு (near infrared) நிறமாலை. இதன் ஆற்றல் (i) யை விட அதிகமானது. அணுக்களை சுழற்றுவதோடல்லாமல் அவைகளின் இடை தூரத்தையும் மாற்ச்செய்து அதிர்வை (vibration) உண்டாக்குகிறது. (iii) கட்புலன் பகுதியிலும் புற ஊதா (ultra violet) பகுதியிலுமுள்ள நிறமாலை இது. ஆற்றல் மிகுந்தது. அணுக்களை சுழற்றுகிறது, அதிர்வை உண்டாக்குகிறது அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது. இம்மூன்றையும் ஒரே சமயத்தில் செய்யக்கூடிய அத்துணை ஆற்றலை பெற்றது. இந்நிறமாலையை ஒளிப்படம் எடுப்பது சுலபமானது. இதையே பகுப்பாய்வுக்கு பெரிதும் பயன் படுத்துகிறார்கள்.

பயன்கள்

(i) எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தின் நிறமாலையின் குவி எல்லை (convergence limit) யிலிருந்து, பிரிகை ஆற்றலை (dissociation energy) கணக்கிடலாம்.

(ii) கரிம சேர்மத்திலுள்ள ஒவ்வொரு தொகுதிக்கும் ஒரு உட்கவர் அதிர் வெண் இருப்பதால் அத்தொகுதி குறிப்பிட்ட சேர்மத்தில் உள்ளதாவென்பதை கண்டறிய மூலக்கூறு நிறமாலை பயன்படுத்தப்படுகிறது. ∴ புளூரோ குளூசினலில்—OH தொகுதி உண்டு என்பதையும் எத்தில் அசெட்டோ அசேட்டேட்டு இயங்கு சமநிலையில் இருக்கிறது என்பதையும் உட்கவர் பட்டை நிற மாலையிலிருந்து அறியப்பட்டிருக்கிறது.

(iii) சுழல்நிறமாலை (Rotation spectra) யின் உட்கவர் அதிர் வெண்

$$\gamma = \frac{hj}{4\pi^2 I}$$

என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து ஐசோடோப்புகளையும், அணுக்களின் இடை தூரத்தையும் கணக்கிடலாம்.

h-பிளான்க் மாறில் I—மூலக்கூறுவின் நிலைமத்

j-சுழல் குவாண்ட்டம் எண் திருப்புத் திறன் (moment of inertia)

(iv) மூலக்கூறுவின் அலைவு–சுழல் நிறமாலையின் (vibration-rotation spectra) அதிர் வெண்ணிலிருந்து பிணைப்பின் வலுவை கண்டறியலாம்.

$$2\pi\gamma = \left(\frac{f}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

γ—அதிர்வெண்

f—பிணைப்பின் வலிவு மாறிலி μ = சுருக்க நிறை (Reduced mass)

H F-ன் f- மதிப்பு HI-ன் மதிப்பைவிட மும் மடங்கானது.

இராமன் நிறமாலை (Raman spectra)

இதுவும் ஒரு மூலக்கூறு நிறமாலை தான். ஒளி, சமச் சீரற்ற ஊடகத்தினுல், சிதறடிக்கும்பொழுது படுகதிரில் இல்லாத சில வலுவற்ற கதிர் வீச்சை சிதறிய ஒளியில் காணமுடிகிறது. படு கதிரிலுள்ள சில ஃபோட்டான்களை மூலக் கூறுவிலுள்ள அணுக்கள் எடுத்துக் கொள்வதால் அதிர்வெண் குறைகிறது. இதை ஸ்டோக் கோடு (stokes line) என்பர். சில சமயங்களில் சிதறலி ஞல் அதிர்வெண் அதிகரிக்கிறது. சில மூலக்கூறுகள் சுய ஆற்

றலின் சிறு பகுதியை படுகதிருடன் சேர்த்து வெளிவிடுவதால் இம்மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இதனால் நிறமாலையினால் ஏற்படும் கோட்டை எதிரி ஸ்டோக் கோடு (anti stoke line) என்றழைப்பர். இக் கோடுகளுக்கும் மூலக்கூறுவின் அமைப்புக்குமுள்ள சார்பினை முதலில் தெரிவித்தவர் இந்திய விஞ்ஞானியான இராமன் (1928) ஆவார். படுகதிருக்கும், சிதறு கதிருக்குமுள்ள அதிர்வெண் வித்தியாசத்தை இராமன் அதிர்வெண் என்பர்.

$$\nu \text{ படுகதிர் } - \nu \text{ சிதறுகதிர் } = \Delta\nu \text{ இராமன்}$$

இராமன் அதிர்வெண் $\Delta\nu$ இராமன் மூலக்கூறு நிறமாலையிலுள்ள அலைவு—சுழல் நிறமாலைக்கு ஒப்பானது. இராமன் நிறமாலைக்கு எந்த சக்தி வாய்ந்த ஒளியையும் படுகதிராக பயன்படுத்தலாம்.

இராமன் நிறமாலை எலெக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலையைவிட சிறந்ததென கருதப்படுகிறது. இராமன் விளைவில் சுழற்சி ஏற்படும்பொழுது அதிர்வு ஏற்படாது, அதிர்வு ஏற்படும் பொழுது மூலக்கூறினுள் அணுச்சுழற்சி ஏற்படாது, ஐசோடோப்புகளை இராமன் விளைவுக்கு உட்படுத்தினால் இரட்டைக்கோடுகள் கிடைக்கின்றன. C≡H பிணைப்பின் இராமன் அதிர்வெண்ணும் —C≡N பிணைப்பின் இராமன் அதிர்வெண்ணும் ஒன்றாக விருப்பதால் இரண்டின் அமைப்புகளிலும் ஒற்றுமையிருப்பது தெரிய வருகிறது. அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பு OH—NO_2 என்றும், நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பு H—NO_3 என்றும், இராமன் நிறமாலையிலிருந்து கண்டு பிடிக்கப் பட்டது.

22—13—*காந்த குணங்கள்* (Magnetic properties)

இயங்கும் எலெக்ட்ரான் காந்தத்திற்கு ஒப்பானது அதற்கு காந்தத்திருப்புத் திறன் (magnetic moment) உண்டு. மூலக்கூறுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் இரட்டைப் படையிலிருந்து இரட்டையாக சேர்ந்திருந்தால் நிலையான காந்தத் திருப்புத் திறனை கொடுப்பதில்லை. அம்மூலக்கூறுவை டயாகாந்த (dia magnetic) மூலக்கூறு என அழைப்பர். காந்தம் அதை எதிர்த்துத் தள்ளும்.

மூலக்கூறுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் ஒற்றைப் படையில் இருந்தால் மூலக்கூறுவுக்கு காந்தத் திருப்புத் திறன் உண்டு. காந்தம் அணு ஈர்க்கும் அப்பொருளை *பாராகாந்தப் பொருள்* (Para magnetic) என அழைப்பார்.

ஆக்சிஜன், காந்தம், நீங்கலாக, மற்ற அலோகங்களும், HCl, NH_3 போன்ற சேர்மங்களும் டயா காந்தப் பொருள்களா

கும். உலோகங்களும், தனி உறுப்புக்களும், NO, NO_2 ClO_2, O_2, S_2 போன்ற மூலக்கூறுகளும் பாராகாந்தப் பொருள்களாகும்.

$$x \text{ (காந்த ஏற்புத் திறன்) } = \frac{I\,M}{dH}$$

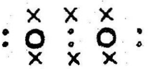
I—காந்த ஏற்பின் ஊக்கம் (intensity) d—பொருளின் அடர்த்தி

M—மூலக்கூறெடை எண் H—காந்தப்புலத்தின் மதிப்பு

காந்த ஏற்புத்திறன் ஒரு சேர்ப்பு-அமைப்பு பண்பாகும். டயா காந்த ஏற்புத்திறனை எதிர் மறையிலும், பாராகாந்த ஏற்பு திறனை நேர்மறையிலும் எழுதுவது வழக்கம்.

ஆக்சிஜன் மூலக்கூறு

ஆக்சிஜன் மூலக்கூறுவில் வெளி எலெக்ட்ரான்களின் மொத்த எண்ணிக்கை 12. இரட்டைப் படையிலிருந்தும் அது டயா காந்தமாக இருக்கவில்லை. சுழல்-அலைவு நிறமாலையி லிருந்து அதில் ஒரு இரட்டைப்பிணைப்பு இருக்கவேண்டுமெனத் தோன்றுகிறது. பாலிங் (Pauling) என்ற விஞ்ஞானி அதன் அமைப்பு கீழுள்ளவாறு உள்ளது எனக் காட்டினார்.



மூவெலக்ட்ரான் பிணைப்பு ஒரு அரைப்பிணைப்புக்கு சமமாகும். ஆகையால் மொத்தமாக ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கிற தெனக் கொள்ளலாம். மூன்று எலெக்ட்ரான்களையுடைய பிணைப்பாதலால் அது பாராகாந்தமாக விருக்கிறது, டயா காந்தமாக இருக்கவில்லை.

இருமுனைத் திருப்புத்திறனற்ற மூலக்கூறுகளான H_2,N_2,O_2 சுழல் நிறமாலையைத் தர இயலாது. ஏனெனில் அவைகளின் j மதிப்பு பூஜ்யம். J என்பது சுழல் குவாண்ட்டம் எண். இம் மூலக்கூறுகளின் உட்கருவின் கோண உந்தமும் (angular momentum) எலெக்ட்ரான்களின் சுழற்சிகோண உந்தமும் சேர்ந்து பலகோடுகளுள்ள சுழல் நிறமாலையைக் கொடுக்கின்றன. இவைகளின் J பின்ன மதிப்பையுடையவை. நிறமாலை செறிவு குறைந்தது.

வினாக்கள்

(1) இருமுனைத்திருப்புத் திறம் என்றால் என்ன? அதன் பயன்கள் யாவை?

(2) மூலக்கூறுவின் உட்சார்ந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு என்றால் என்ன? விளக்குக.

(3) ஓனியம் சேர்மங்களை விவரி.

(4) வாண்டர்வால் லண்டன் விசையை விளக்குக.

(5) பாரக்காரையும் அதன் பயனையும் கூறு.

(6) மூலக்கூறு விலக்கத்திலிருந்து சேர்மங்களின் அமைப்பை விளக்குதல் எவ்வாறு?

(7) குறிப்பு எழுதுக:
(a) டயாகாந்தம் (b) லாம்பர்ட்-பீர் விதி (c) இராமன் நிற மாலை.

23. தனி உறுப்புகள்
(Free Radicals)

23—1 *தனி உறுப்புகள்*

முதன் முதலாக பிரித்தெடுக்கப்பட்ட தனி உறுப்பு டிரை.·.பினைல் மெத்தில் $(C_6H_5)_3$ C. ஆகும். 1900 ஆம் ஆண்டில் எம். காம்பர்க் (M. Gombberg) என்பவர் அதை பிரித்தெடுத்தார். ஹெக்சா.·.பினைல் ஈத்தேனை பென்சீனில் கரைத்து, கரைசலை நீர்க்கச்செய்தால் அதிக அளவில் தனி உறுப்பான டிரைஃபினைல் மெத்தில் கிடைக்கிறது. வெப்பநிலை அதிகரித்தாலும்

$$(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2\,(C_6H_5)_3C.$$

ஹெக்சாஃபினைல் ஈத்தேன் டிரை.·.பினைல் மெத்தில்

அதிக டிரை.·.பினைல் மெத்தில் தனி உறுப்பு கிடைக்கிறது. இத் தனி உறுப்பின் முக்கிய பண்புகள் :-

(i) வெளிக்காற்றிலுள்ள ஆக்சிஜனுடன் கலந்து பர் ஆக்சைடுவை கொடுக்கிறது.

$$2\,(C_6H_5)_3C. + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3\,COOC\,(C_6H_5)_3C.$$

டிரைஃபினைல் மெத்தில் பர் ஆக்சைடு.

(ii) அமிலத்தின் உதவியால் இருபடியாகி ஹெக்சாஃபினைல் ஈத்தேனைக் கொடுக்கிறது.

(iii) உப்பீனிகளுடன் சேர்ந்து ஹாலைடுகளைத் தருகிறது.

$$2\,(C_6H_5)_3\,C. + Br_2 \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_3\,C.\,Br$$

(iv) பிளாட்டினம் வினைவேகமாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து ஹைட்ரோ கார்பனைத் தருகிறது.

$$2\,(C_6H_5)_3\,C. + H_2 \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_3\,CH$$

டிரைஃபினைல் மெத்தில் டிரைஃபினைல் மீத்தேன்

23—2 தனி உறுப்புகளை தயாரித்தல்

தனி உறுப்புகளை தயாரிக்க பயன்படும் முறைகளில் முக்கியமானவை மூன்றுகும். (a) ஒளிவேதிப் பிரிகை முறை (photo chemical decomposition method) (b) வெப்பப் பிரிகை முறை (thermal decomposition) (c) உலோக அல்க்கைல்களின் வெப்பப் பிரிகை (decomposition of metal alkyls) முறை.

23—2 (a) ஒளிவேதிப் பிரிகை முறை.

முதல் ஒளி வேதியியல் விதி (First law of photochemistry)

இதன் மற்ஞெரு பெயர் குரோட்டஸ்—டிரேப்பர் விதி (Grotthus - Draper's law). வேதிவினை அமைப்பின் உட்கவரப்பட்ட ஒளியே வேதி மாற்றத்தைக் கொடுக்க வல்லது.

இரண்டாவது ஒளிவேதியியல் விதி (second law of photochemistry)

இதன் மற்ஞெரு பெயர் ஐன்ஸ்ட்டினின் ஒளிவேதி சமன்பாடு (photo chemical equivalence) விதி. ஒளி வேதி வினை பல படிகளிலேற்படினும் முக்கிய படியில் (primary step) வேதி மாற்றத்தைக் கொடுக்கும் ஒவ்வொரு மூலக்கூறுவும் கதிர்வீச்சின் ஒரு ஃபோட்டானை உட்கவருகிறது.

ஒரு ∴போட்டானின் ஆற்றல் $h\nu$க்கு சமமாகும். h என்பது பிளான்க் மாறிலி, ν என்பது ஒளியின் அதிர்வு எண். ஒரு மூலக்கூறு 3000A° அலை நீளத்தையுடைய ∴போட்டானை உட்கிகிரகித்தால் ஒரு கிராம் மோல் 100 கி. காலரி வெப்ப ஆற்றலை உட்கொள்வதற்கு சமமாகும். $\frac{c}{\lambda} = \nu \cdot c$ என்பது ஒளியின் வேகம், 3×10^{10} செ. மீ. வினுடிக்கு சமம். λ என்பது ஒளியின் அலை நீளம் இச்சமன் பாட்டின் படி அலையின் நீளம் குறையக் குறைய அதன் ஆற்றல் அதிகமாகும். கிராம் மோலுக்கு 100 கி. காலரி ஆற்றல் சாதாரண சமவலுப்பிணைப்பை முறிக்கபோதுமானதாகும். ஒளிவேதிப் பிரிகையால் ஏற்படும் சில தனி உறுப்புகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன :

(i) அசெட்டால் டிஹைஹட்டுவின் பிரிகை

அசெட்டால் டிஹைடுவை ஒளி வேதிப் பிரிகைக்கு உட்படுத்துவதால் மெத்தில் தனிஉறுப்பும், ஃபர்மைல் தனி உறுப்பும் கிடைக்கின்றன.

$$CH_3.CHO \xrightarrow{h\nu} CH_3\cdot + .CHO$$

அசெட்டால் டிஹைடு — மெத்தில் தனி உறுப்பு — ஃபார்மைல் தனி உறுப்பு

$$CH_3\cdot + .CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

மீத்தேன் — கார்பன் மானாக்சைடு

(ii) *அசெட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை*

OH பிரிவு தனி உறுப்பாக இவ்வினையில் கிடைக்கிறது.

$$CH_3\ COOH \xrightarrow{h\nu} CH_3\ COO. + H\cdot$$

$$H\cdot + CH_3\ COOH \longrightarrow CH_3\ COO. + H_2$$

$$H. + CH_3\ COOH \longrightarrow .COOH + CH_4$$

$$\cdot COOH \longrightarrow CO + -OH$$

$$H. + CH_3\ COO. \longrightarrow CH_4 + CO_2$$

(iii) *டை ஆசோமீத்தேனின் பிரிகை*

இதன் பிரிகையில் மெத்திலீன் தனி உறுப்பு கிடைக்கிறது. 200°Cல் மெத்திலீன் தனி உறுப்பு இருபடியாகி எத்திலீனைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2N_2 \xrightarrow{h\nu} >CH_2 + N_2$$

டை ஆசோமீத்தேன் — மெத்திலீன் தனி உறுப்பு

$$2>CH_2 \xrightarrow{200°C} C_2H_4$$

எத்திலீன்

23-2. (b) *வெப்பப் பிரிகை*

(i) ரைஸ் (Rice) ஒன்ற விஞ்ஞானியும் அவரைச் சேர்ந்தவர்களும் பாரஃபின்களை 800°Cலிருந்து 1000°C வரை வெப்பச் சிதைவுக்குட்படுத்தினால் மெத்தில் தனி உறுப்பு வெளிவருவருவதாகக் கண்டனர்.

(ii) லீர் மேக்கர்ஸ் (Leer Makers) என்பவர் ஆசோமீத்தேனை 400°Cல் வெப்பச் சிதைவுக்குட்படுத்தினால் மெத்தில் தனி உறுப்பு உண்டாவதைக் கண்டார்.

$$CH_3-N=N-CH_3 \xrightarrow{400°C} 2CH_3\cdot + N_2$$

ஆசோ மீத்தேன் — மெத்தில் தனி உறுப்பு

(iii) பிளத்தல் (Cracking)

இது ஒரு தனி உறுப்பு வினையாகும். இயற்கையில் அதிகமாகக் கிடைக்கும் பெட்ரோலியம் பொருள்களாகிய கிரோசின், கச்சா பெட்ரோல் முதலியவைகளில் அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய ஹைட்ரோ கார்பன்களிருக்கின்றன. அதிக பயனுள்ள, கார், ஆகாய விமானம் முதலியவைகளுக்கு தேவையான, பெட்ரோல், ஹெக்சேன், ஹெப்ட்டேன், ஆக்ட்டேன் போன்ற குறை கார்பன் பாரஃபின்களையுடையது. சாதாரண அழுத்தத்தில் 500°Cல் பாரஃபின்களை வெப்பப் பிரிகைக்குட்படுத்தினால் முதலில் இரண்டு தனி உறுப்புகளாக பிரிகின்றன. ஒரு தனி உறுப்பு மற்றொரு தனி உறுப்பின் ஹைட்ரஜனை எடுத்துக்கொண்டு நிறைவுற்று பாரஃபினாக மாறுகிறது. ஹைட்ரஜனை இழந்த தனி உறுப்பு ஓர் ஒலிஃபினாக மாறுகிறது.

$$C_8H_{18} \longrightarrow 2\,C_4H_9^{\cdot}$$

n-ஆக்ட்டேன் → பியூட்டைல் தனி உறுப்பு

$$2\,C_4H_9 \longrightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$$

பியூட்டேன் + பியூட்டீன்

23-2. (c) உலோக அல்க்கைல்களின் வெப்பப்பிரிகை

எஃப் பானத் (F. Paneth) என்ற விஞ்ஞானி 1929 ஆம் ஆண்டில் லெட் டெட்ரா மெத்தில் [Pb $(CH_3)_4$] என்ற உலோக அல்க்கைலை சூடுபடுத்தி மெத்தில் தொகுதியின் தோற்றத்தை நிரூபித்தார். அவரது சோதனை வாயிலாக கிடைக்கப் பெற்ற மெத்தில் தனி உறுப்பின் அரை வாழ்வு நேரம் (Half-life period) 0·006 வினாடியென்றும் காட்டினார். அவரது சோதனை கீழ் வருமாறு.

குவார்ட்ஸ் குழாய் வழியாக முதலில் ஹைட்ரஜன் வாயு செலுத்தப்பட்டது. பிறகு குறைந்த அழுத்தத்தில் டெட்ரா மெத்தில் லெட் என்ற சேர்மத்தின் வாயு செலுத்தப்பட்டது. குவார்ட்ஸ் குழாயின் குறிப்பிட்ட இடத்தில் மாத்திரம் வெப்ப நிலை 600°C—800°C வரை உயர்த்தப்பட்டது. சூடுபடுத்தப் பட்டவிடத்தில் ஒரு லெட் ஆடி படிந்திருந்தது. வெளிவரும் வாயுவில் ஈத்தேன் இருந்தது. பிறகு வாயு செல்லும் திசைக்கு எதிர் திசையில் பழைய ஆடிக்கு சற்று இடை தூரம் விட்டு ஒரு குறிப்பிட்ட இடம் 600°C—800°Cக்கு உயர்த்தப்பட்டது.

பழைய லெட்ஆடி மறைந்தது. சூடுபடுத்திய இடத்தில் மறு படியும் ஒரு லெட் ஆடி தோன்றியது. வெளிவரும் வாயு லெட் டெட்ரா மெத்தில் ஆகவிருந்தது. வினைகள் கீழ்வருமாறு.

முதல் சோதனை

$$Pb(CH_3)_4 \xrightarrow{600°C-800°C} Pb + 4CH_3^{\cdot}$$

லெட்டெட்ரா மெத்தில் — லெட் — மெத்தில் தனி உறுப்பு

$$2\ CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6$$

மெத்தில் தனி உறுப்பு — ஈத்தேன்

இரண்டாவது வினை

$$4\ CH_3^{\cdot} + Pb \longrightarrow Pb(CH_3)_4$$

லெட்டெட்ரா மெத்தில்

(d) *டிரை அரைல் மெத்தில் தனி உறுப்புகளின் தயாரிப்பு*

(i) டிரை அரைல் மெத்தில் குளோரைடுவை வெள்ளி உலோகப் பவுடருடன் சேர்த்து காய்ச்சினுல் டிரை அரைல் மெத்தில் தனி உறுப்பு கிடைக்கிறது.

(ii) டிரை அரைல் மெத்தில் உப்புகளை ஒடுக்கினுலும் இத் தனி உறுப்பு கிடைக்கிறது.

23-3. *தனி உறுப்புகளின் நிலைதன்மை*

தனி உறுப்புகளின் நிலைத்தன்மையை (a) உடன் இசைவு அடிப்படையிலும் (b) கொள்ளிடத்தடையின் அடிப்படை யிலும் விளக்கலாம்.

23-3. (a) உடன் இசைவு (Resonance)

C—C பிணைப்பை முறிக்கத் தேவையான ஆற்றல் 85 கி. காலரி/மோல் ஹெக்சா ஃபினைல் ஈத்தேனில், $(C_6H_5)_3$ C—C $(C_6H_5)_3$, ஒவ்வொரு டிரைஃபினைல் மெத்தில், $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$. தனி உறுப்பின் உடன் இசைவு ஆற்றலும் 38 கி. காலரிக்கு சமமாகும். இரண்டு டிரை ஃபினைல் மெத்தில் தனிஉறுப்பு களின் மொத்த உடன் இசைவு ஆற்றல் 76 கி. காலரியாகும்.

இது 85 கி. காலரிக்கு சற்றேறக்குறைய சமீபமாகவிருப்பதால் ஹெக்சா.ஃ.பினைலில் உள்ள C—C உறுப்பு சுலபமாக முறிந்து தனி உறுப்புகளை கொடுக்கிறது.

ஹெக்சாக்சினைல் ஈத்தேனில் (Hexa xenyl ethane) இரு தனி உறுப்புகளின் மொத்த ஆற்றல் $2 \times 44 = 88$ கி. காலரியாகும். இது C—C பிணைப்பு ஆற்றலை விட அதிகம். ஆகையால் தனி உறுப்புகள் இச் சேர்மத்தில் நிலைத்திருக்கின்றன.

அல்கைல் தனிஉறுப்புகளை ஓரிணை (primary) தனி உறுப்பு ஈரிணை (secondary) தனிஉறுப்பு, மூவிணை (tertiary) தனிஉறுப்பு என மூன்று வகைகளாக பிரிக்கலாம்,

$R{\cdot}CH_2{\cdot}$	R_2CH	$R_3C{\cdot}$
ஓரிணை தனி உறுப்பு	ஈரிணை தனி உறுப்பு	மூவிணை தனி உறுப்பு

இவைகளில் மூவிணை தனிஉறுப்பு அதிக நிலைத்தன்மையுடையதாகவும், ஈரிணை தனி உறுப்பு அதை விட சற்று குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையதாகவும், மிகவும் குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையதாக ஓரிணை தனி உறுப்புமிருக்கின்றன. மூவிணை அல்க்கைல் தனி உறுப்பில் குறை இணைப்பு (hyper conjugation) என்ற உடன் இசைவுத் தன்மையிருப்பதே அதன் நிலைத் தன்மைக்கு காரணமாகும்.

23·3. (b) கொள்ளிடத்தடை (Steric hindrance)

ஈத்தேனில் C—C பிணைப்பு பலமானது. ஹெக்சாபி.ஃ.னைல் ஈத்தேனில் இபிப்ணைப்பிற்கு வலுவில்லை. ஹெக்சாஃபினைல் ஈத்தேனில் ஃபினைல் பிரிவுக்கு பதிலாக நாஃப்த்தைல் பிரிவை பதிலீடு செய்தால் தனிஉறுப்புவின் பிரிகை மிக சுலபமாக நடப்பதைக் காணலாம். ஹெக்சா டை.ஃ.பினைல் ஈத்தேன் $(C_6H_5{\cdot}C_6H_4)_3$ C—C $(C_6H_5{\cdot}C_6H_4)_3$ என்ற சேர்மம் தனி உறுப்பான டிரை டை.ஃ.பினைல் மெத்தில் $(C_6H_5{\cdot}C_6H_4)_3C$. சேர்மமமாகவே இருப்பதற்கு கொள்ளிடத்தடையே காரணமாகும். ஈடு செய்யப்பட்ட பிரிவின் கன அளவு அதிகமானால் தனி உறுப்புவின் நிலைத்தன்மையும் அதிகமாகிறது என்பது மேலுள்ள எடுத்துக் காட்டுகளிலிருந்து நன்கு புலனாகிறது. மேலே கூறப்பட்ட தனி உறுப்புகளின் வாழ்வு நேரமும் அதிகம்.

23-4. *தனி உறுப்புக்களின் பண்புகள்*

தனி உறுப்புக்களில் தனி எலெக்ட்ரான் இருப்பதால் வினையாற்றல் மிக்கவை. ஆகவே அவைகளை தனித்தெடுப்பது கடினம். அழுத்தம் குறைவாகவும், வெப்பநிலை குறைவாகவும் இருக்கும் பொழுது சுவரில் மோதி இரண்டு தனி உறுப்புகள் கூடி இருபடியாகி விடுகின்றன.

$$2\ CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6$$

மெத்தில் தனி உறுப்பு ஈத்தேன்

$$2\ C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2CH_3$$

எத்தில் தனி உறுப்பு *n*-பியூட்டேன்

தனி உறுப்புக்களின் அரை வாழ்வு நேரத்தையும், அவைகளின் தோற்றத்தையும், உலோகங்களுடன் தனி உறுப்புகளை வினை புரியச் செய்து கண்டு பிடிக்கிறார்கள். தனி உறுப்புகள் லெட், மெர்குரி, துத்தநாகம், டெல்லூரியம் போன்ற உலோகங்களின் தூள்களுடன் வினை புரிந்து உலோக அல்க்கைல்களை கொடுக்கின்றன.

$$4\ CH_3^{\cdot} + Pb \longrightarrow Pb(CH_3)_4$$

மெத்தில் தனி உறுப்பு

$$2\ CH_3^{\cdot} + Hg \longrightarrow Hg(CH_3)_2$$

தனி உறுப்பு பாரா ஹைட்ரஜனை (para hydrogen) ஆர்த்தோ (ortho) ஹைட்ரஜனாக மாற்றுகிறது.

23-5. *தனி உறுப்புகளின் வினைகள்*

கரிம சேர்மங்கள் வினையின் பொழுது பிரிகையைக் கொடுக்கின்றன. இப்பிரிகை மூன்று வழிகளில் நடைபெறலாம்.

(a) சமப்பிளப்பு (homolytic clevage). இப் பிளப்பினால் தனிஉறுப்பு தோன்றுகிறது. தனி உறுப்பு மின் சுமை அற்றது. இவ்வுறுப்புகள் ஈடுபடும் வினையின் வழி முறையை தனி உறுப்பு வழி முறை (Free radical mechanism) என்பர்

$$CH_3{\times} \xrightarrow{\text{சமப்பிளப்பு}} {}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}{\times}$$

மெத்தில் ஹாலைடு — மெத்தில் தனி உறுப்பு — ஹாலஜன் தனி உறுப்பு

இவ்வினை மின் முனைவு ஆற்ற கரைசலிலும் வாயு நிலையிலும் நடை பெறுகிறது. வெப்பத்தினுல் இவ்வினைகள் அதிகமாக பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஒளி வினையின் வேகத்தை அதிகமாக்குகிறது. ஆரம்பிக்கும் பொழுது மெதுவாகவும் பிறகு அதி வேகமாகவும் வினை நடை பெறுகிறது. பர் ஆக்சைடு போன்றவை தனி உறுப்பு வினைகளை பாதிக்கின்றன.

(b) சமமற்ற பிளப்பு (heterolytic clevage). இதில் கார்பன் நேர் மின் அயனியான கார்போனியம் அயனியாக மாறி, வினையை தூண்டுகிறது.

$$CH_3 \times \xrightarrow{\text{சமமற்றபிளப்பு}} H_3C^{+} \quad + :\times^{\ominus}$$

மெத்தில் கார் போனேியம் அயனி — ஹாலஜன் அயனி

சமமற்றபிளப்பைக் கீழே கொடுத்துள்ளவாறும் பிளக்கலாம்.

(c) இதுவும் சமமற்ற பிளப்புதான். தோன்றுவது கார்பேன் அயனியான எதிர்மின் அயனியாகும்.

$$CH_3 \times \xrightarrow[\text{பிளப்பு}]{\text{சமமற்ற}} H_3C:^{\ominus} \quad + \times^{\oplus}$$

கார்பேன் அயனி — நேர்மின் அயனி

கார்போனியம் அயனியும், கார்பேன் அயனியும் ஈடுபடும் வழிமுறையை அயனி வழி முறை (ionic mechanism) என்பர். இவ்வினைவாயு நிலையில் நடை பெருது. பெரும்பாலும் முனைவுள்ள கரைப்பான் ஊடகத்திலே நடை பெறுகிறது. ஒளி இவ்வினையை பாதிக்காது. வினை சீரான வேகத்தில் நடை பெறும். அமிலம், காரம், வெப்பம் முதலியவை வினை வேகத்தை மாற்றுகின்றன.

23-6. ஹைட்ரோ கார்பனில் குளோரினேற்றம்

ஈத்தேனையும் குளோரினையும் சேர்த்து வைத்தால் சாதாரண நிலையில் வினை இல்லை. 250°Cக்கு இக்கலவையை வெப்படுத்தினுலோ, அல்லது புற ஊதா ஒளிக் கதிர்களை அக்கலவையின் மேல் செலுத்தினுலோ, வினை ஆரம்ப மாகி வேகமாக செல்லுகிறது. ஏனெனில் அப்போது தான் வினையைத் துவக்கத் தேவையான குளோரின் தனி

உறுப்பு (Cl.) தோன்றுகிறது. இது போலவே மீத்தேனும் குளோரினும் நடந்து கொள்ளுகின்றன.

$$Cl_2 \xrightarrow{\gamma w} 2Cl\cdot$$
குளோரின் தனிஉறுப்பு

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$

$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$
மெத்தில் தனி உறுப்பு

வினை துவங்கிய பிறகு சங்கிலித்தொடர் வினையாக மேலே யுள்ளவாறு செல்லுகிறது. சங்கிலித் தொடர்வினையை நிறுத்த அல்லது வினை வேகத்தைக் குறைக்க தனி உறுப்பை நீக்கக் கூடிய பொருளை வினையின் பொழுது சேர்க்க வேண்டும். உதாரணமாக ஆக்சிஜனை மேலேயுள்ள வினையில் புகுத்தினால் குளோரின் தனி உறுப்புடன் வினை புரிந்து அதை நீக்கிவிடு கிறது. வினை நடக்கும் குடுவை சிறியதாக விருப்பின் தனி உறுப்புகள் குடுவையின் சுவரில் மோதி மூலக் கூறுவாக மாறு கின்றன. மூலக்கூறுவாக மாறியவுடன் வினை வேகம் குறை கிறது. இவ்விரண்டு முறைகளும் சங்கிலித்தொடரை அறுக்க பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

23·7. *வயனைல் பலபடியாதல்* (Vinyl polymerisation)

வயனைல் பலபடியாதல் தனி உறுப்பு முறையால் நடை பெறுகிறது. பர் ஆக்சைடுவிலிருந்து கிடைத்த தனி உறுப்பான RO. பலபடியாதலைத் துவக்குகிறது. வயனைல் படி ‘ தலைக்கு வால்’ என்ற முறையிலும், ‘தலைக்குத் தலை’ என்ற முறையிலும் சேரலாம். தலைக்கு வால் இணைப்பில் செகண்டரி (ஈரிணை) தனி உறுப்பு இருப்பதாலும், கொள்ளிட எதிர்ப்பு இல்லாததாலும் அதுவே நிலைத்தன்மையுடையது என்று கொள்ளப்படுகிறது. அதுவே வயனைல் பல படியில் காணப்படுகிறது.

‘தலைக்குத்தலை’ இணைப்பில் X-தொகுதிகள் அருகில் இருப் பதால் கொள்ளிட எதிர்ப்பு இருக்கிறது. இவ்விணைப்பிலிருக்கும் தனி உறுப்பு ஓரிணை தனி உறுப்பாகும். ஓரிணை தனி உறுப்பு ஈரிணைத் தனி உறுப்பை விட குறைவான நிலைத்தன்மையை யுடையது. ஆகையால் இவ்விணைப்பு வயலைல் பல படியில் காணப்படுவதில்லை.

முதல் படி

$$\underset{\text{பர் ஆக்சைடு}}{RO{-}OR} \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{தனி உறுப்பு}}{2RO^{\cdot}}$$

இரண்டாவது படி

$$RO^{\cdot} + CH_2 = \underset{\substack{|\\ X}}{CH} \longrightarrow RO{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ X}}{CH^{\cdot}}$$

வயனைல் சேர்மம். தனி உறுப்பு

மூன்றாவது படி

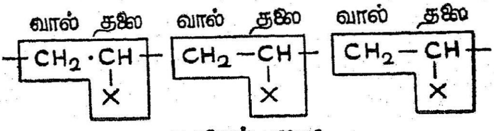
$$\underset{\text{தனி உறுப்பு}}{RO-CH_2-\underset{\substack{|\\ X}}{CH^{\cdot}}} + \underset{\text{வயனைல் சேர்மம்}}{CH_2=\underset{\substack{|\\ X}}{CH}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RO\,CH_2\underset{\substack{|\\ X}}{CH}{-}CH_2{\cdot}\underset{\substack{|\\ X}}{CH^{\cdot}}$$

தலைக்கு வால் பிணைப்பு
(ஈரிணை தனி உறுப்பு)

$$\longrightarrow ROCH_2\underset{\substack{|\\ X}}{CH}{-}\underset{\substack{|\\ X}}{CH}{-}CH_2^{\cdot}$$

தலைக்குத் தலை
பிணைப்பு
(ஓரிணை தனி உறுப்பு)



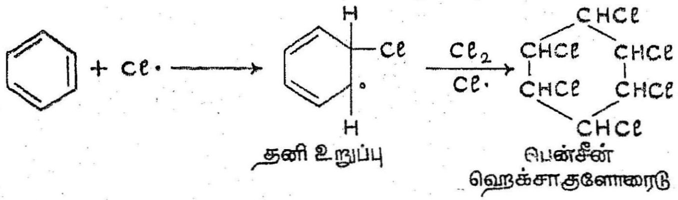
வயனைல் பலபடி

23-8. *பென்சீனில் தனி உறுப்பு பதிலீடு* (Free-radical substitution)

பென்சீனில் பதிலீட்டு வினை நிகழும் பொழுது மூன்று விதமான வினைப் பொருள்கள் பயன்படுகின்றன. ஒன்று தனி உறுப்பு, இரண்டாவது எலெக்ட்ரான் கவர் வினை பொருள், மூன்றாவது, கருக்கவர் வினைபொருள். தனி உறுப்பு பதிலீடு பென்சீனில் நிகழ்வுது பின்வரும் வினைகளிலாகும். (a) வாயு நிலைமையில் உயர் வெப்ப நிலையிலாவது, சூரிய ஒளியிலாவது

குளோரினேற்றம் நிகழும் பொழுது தனி உறுப்பு பதிலீடு நடைபெறுகிறது.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl\cdot$$
தனி உறுப்பு



(b) வுர்ட்ஸ்–ஃபிட்டிக் வினை (Wurtz-Fittig reaction) ;— பென்சீனின் படிகள் இம் முறையால் தயாரிக்கப் படுகின்றன. இதில் இரண்டு வழி முறைகள் உண்டு. ஒன்று கரிம—உலோக சேர்ம வழி முறை (organomettallic compound). மற்றொன்று தனி உறுப்பு வழி முறை. இது கீழ் வருமாறு.

$$C_6H_5\,Br \;+\; Na \longrightarrow C_6H_5\cdot \;+\; NaBr$$
ஃபினைல் தனி உறுப்பு

$$2\,C_6H_5\cdot \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5$$
டைஃபினைல்

23-9. இரட்டைத் தனி உறுப்புகள் (Diradicals)

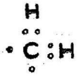
சமப் பிளப்புகளில் (homolytic fission) தோன்றும் தனி உறுப்புகள் ஒற்றைப் படையில் (odd) எலெக்ட்ரான்களை யுடைய மூலக்கூறுகளாகும்.

$$CH_3Cl \xrightarrow{\text{சமப்பிளப்பு}} \cdot CH_3 + Cl\cdot$$

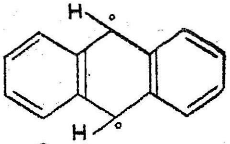
பெரும்பாலான தனி உறுப்புகள் மின் சுமையற்றவை. ஒரு சில தனி உறுப்புகள் மின் சுமை கொண்டவைகள். தனி உறுப்பு கிளர்வு கொண்டது. அதன் நிலைத்தன்மை உடன் இசைவுறலானது (resonance). தனி உறுப்புகள் பாராகாந்தப் பண்பையுடையவை. எலெக்ட்ரான்கள் யாவும் இரட்டையாக சேர முடியாது. (ஒற்றைப் படையிலிருப்பதால்) ஒரு எலெக்ட்ரான் தனியாக சோடியில்லாமலிருப்பதால் சிறிது காந்தத் திருப்புத் திறனைக் கொடுக்கிறது. இதுவே தனி

உறுப்பு பாரா காந்தப் பண்புடையதாக விருப்பதற்கு காரணமாகும்.

இரட்டைத் தனி உறுப்புகளில் இரண்டு சோடி சேராத எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. மொத்த எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கை இரட்டைப் படையிலிருந்தும் (even) இது நிகழ்கிறது. உதாரணம் மெத்திலீன், ஆன்த்ரசீன்.



மெத்திலீன் (Methylene)



ஆன்தரசீன் (anthracene)

இரட்டைத் தனி உறுப்புகள்

எலெக்ட்ரான்கள் சுழற்சி உடையவை. நேர் சுழற்சியை $+\frac{1}{2}$ என்றும் எதிர் சுழற்சியை $-\frac{1}{2}$ என்றும் குறிப்பது வழக்கம். இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் சோடியாக விருந்தால் ஒன்றின் சுழற்சி $+\frac{1}{2}$ மற்றொன்று $-\frac{1}{2}$ யாகவிருக்கும். இதனுல் ஒன்றுக்கொன்று ஈடு செய்துகொண்டு முடிவு சுழற்சி பூஜயமாகிவிடும். முடிவு சுழற்சியில்லாவிடில் எலெக்ட்ரான்கள் காந்தத் திருப்புத் திறத்தை (magnetic moment) கொடுக்காது. மூலக்கூறு டயா காந்த மூலக்கூறுவாகவிருக்கும். இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் வெவ்வேறு ஆற்றல் மட்டங்களிலிருந்தால் இரண்டும் சுழற்சியை $+\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$ என்றும் கொடுக்கலாம். இதை இணையான (Parallel) சுழற்சி என்பர். சோடி சேராதவை.

$$M = 2S + 1$$

என்ற சமன் பாட்டில் M என்பது பல் உடமை (multiplicity), S என்பது முடிவு (resultant) சுழற்சி. மேலேயுள்ள எடுத்துக் காட்டில்

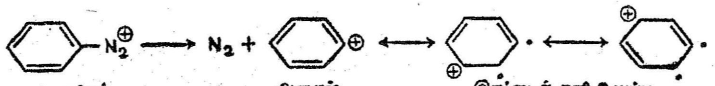
$$M = 2\left(\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}\right) + 1 \text{ or } M = 2 + 1 = 3$$

ஒரு எலெக்ட்ரான் சோடி சேராமலிருந்தால்

$$M = 2\left(\tfrac{1}{2}\right) + 1 \text{ or } M = 1 + 1 = 2$$

இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இணையான சுழற்சியிலிருந்து ஒன்றுக்கொன்று இடையீடு மிக சொற்பமாக விருந்தால் ஒவ்வொரு இணை சுழற்சியுள்ள எலெக்ட்ரானும் தனித்தியங்குகிறது. இம்மாதிரி எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளையுடையவை. இரட்டைத் தனிஉறுப்புகளாகும்.

முக்கியமான இரட்டை தனி உறுப்பு அரைல் டையசோனியம் நேர் மின் அயனியின் சிதைவால் விளையும் அரைல் நேர்மின் அயனியாகும். இது மெட்டா பதிலீட்டு சேர்மங்களை அதிக அளவில் கொடுப்பதால் இது ஒரு இரட்டைத் தனி உறுப்பாக கீழுள்ள அமைப்புடையதாக விருத்தல் வேண்டுமென கருதப்படுகிறது.



வினாக்கள்

1. தனி உறுப்புகளை தயாரிக்கும் முறைகள் யாவை? ஒளி வேதியியல் எவ்வாறு உதவுகிறது?

2. தனி உறுப்புகள் நிலைத்தன்மை பெற்றிருப்பதற்கான காரணம் என்ன?

3. தனி உறுப்புகள் வினையில் ஈடுபடும் பொழுது அவ் வினைகளின் வழி முறை மற்ற வினைகளினின்றும் எவ்வாறு வேறுபடுகிறது?

4. வயனைல் பல படியில் 'தலைவால்' பிணைப்பு நிலைத் தன்மை பெற்றிருப்பதற்கான காரணம் என்ன?

5. குறிப்பு எழுதுக :—

(a) இரட்டைத் தனி உறுப்பு (diradicals) (b) சங்கிலித் தொடர் வினை (c) பென்சீனும் தனி உறுப்பு பதிலீடும்.

24. முப்பரிமான வேதியியல்

(Stereochemistry)

24-1. *சீர்மை உறுப்புகள்* (Elements of symmetry)

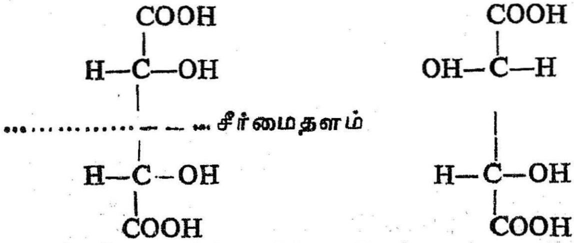
∴ பிரான்சு நாட்டைச் சேர்ந்த ஆர்கோ என்ற விஞ்ஞானி முதன் முதலாக ஒளி சுழற்றும் தன்மையையுடைய பொருளை கண்டுபிடித்தார். இப் பொருள் படிகக்கல் (Quartz) ஆகும். படிகக்கல்களின் முகங்கள் சீர்மையற்றவை. சில கற்களில் முகங்கள் வலப்பக்கம் சாய்ந்தும், வேறு சில கற்களில் முகங்கள் இடப்பக்கம் சாய்ந்தும் காணப்படுகின்றன. இரண்டு வகைகளையும் பிரிக்கலாம். வலப்பக்கம் சாய்ந்திருந்த முகங்களையுடைய கற்கள் யாவும் ஒளியை ஒருபக்கம் சுழற்றுகின்றன. இடப்பக்கம் சாய்ந்திருந்த முகங்களையுடைய கற்கள் யாவும் ஒளியை எதிர்பக்கம் சுழற்றுகின்றன. ஒரு பொருள் சீர்மையுள்ளதாகவிருக்கிறதா என்பதை சீர்மை உறுப்புகளை (elements of symmetry) வைத்துக் கொண்டு ஒப்பிட்டுப் பார்த்து கண்டு பிடிக்க வேண்டும். முக்கிய சீர்மை உறுப்புக்களாவன :— (a) *சீர்மைத்தளம்* (plane of symmetry) (b) *சீர்மைமையம்* (centre of symmetry) (c) *மாறி மாறி வரும் சீர்மையச்சு* (alternating axis of symmetry).

(a) *சீர்மைத்தளம்*

மெசோடார்ட்டாரிக் அமிலத்தையும், *l*-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தையும் எடுத்துக் கொண்டு விளக்கலாம். மெசோடார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறு *சீர்மையுடையது. l*-டார்ட்டாரிக் அமிலம் *சீர்மையில்லாதது.*

கீழே கொடுக்கப்பட்ட வாய்பாடில் நடுவிலிருக்கும் புள்ளிக் கோடு ஒரு *சீர்மைத்தளம்.* மெசோடார்ட்டாரிச் அமிலத்தை,

புள்ளிக்கோடு, இரு பாதியாக பிரிக்கிறது. ஒரு பகுதி மற்றொரு பகுதியின் ஆடிப் பிம்பமாக விருப்பதைக் காண்க.

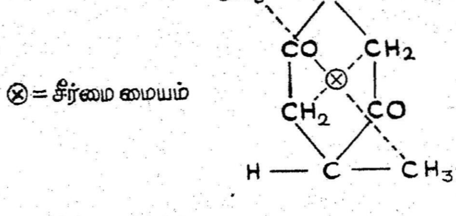


மெசோடார்ட்டாரிக் அமிலம் l-டார்ட்டாரிக் அமிலம்

l- டார்ட்டாரிக் அமில மூலக்கூறுவை இம்மாதிரி பிரிக்கும் தளத்தை வரைய முடியாது.

(b) *சீர்மைமையம்*

இது சேர்மத்தின் மூலக்கூறு வாய்பாட்டின் நடுவிலுள்ள ஒரு புள்ளியாகும். இது ஒரு மானசீகப் புள்ளி. இப் புள்ளியிலிருந்து இரு கோடுகளை எதிர் திசையில் இழுத்தால் ஒரே மாதிரி தொகுதிகளை அவ்விரு கோடுகளும் சந்திக்க வேண்டும். இம்மாதிரி பல கோடுகளை இழுக்கலாம். டிரான்ஸ்டை மெத்தில் டை கீட்டோ ஹெக்சா மெத்திலீன் (Trans dimethyl diketo hexamethylene) என்ற சேர்மத்தின் மூலக்கூறு சீர்மை மையத்தையுடையது.



(c) மாறி மாறி வரும் சீர்மை அச்சுவையுடைய சேர்மங்கள் மிகச் சிலவேயாகும்.

24—2-ஒளி சுழற்றும் தன்மை (Optical activity)

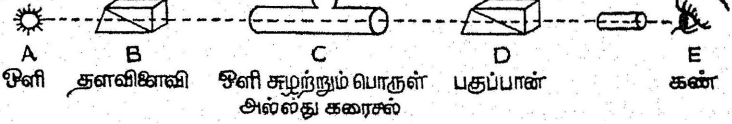
சாதாரண ஒளியை ஐஸ்லந்து படிகத்தின் (கால்சியம் கார்பனேட்டு படிகம்) வழியே செலுத்தினால் இரண்டு தள முனைவு

கொண்ட ஒளிகள் (polarised light) வெளி வருகின்றன. ஒரு ஒளியின் முனைவு கொள் தளம் மற்றொன்றின் முனைவுகொள் தளத்திற்கு செங்குத்தாகவிருக்கிறது. ஐஸ்லந்து படிகத்தை குறிப்பிட்ட கோணத்தில் இரண்டாக வெட்டி கானடா பால்சம் என்ற கோந்துவால் ஒட்டினால் ஒட்டப்பட்ட பட்டகம் நைக்கல் பட்டகம் (nicol prism) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. இப் பட்டகத்தின் ஊடே சாதாரண ஒளியை செலுத்தினால் தள முனைவு கொண்ட ஒளிகளில் ஒன்று வேறு திசையில் திருப்பி விடப்பட்டு மற்றொன்று மாத்திரமே வெளி வருகிறது.

இரண்டு நைக்கல் பட்டங்களை ஒன்றுக்கொன்று குறுக்கு திசையில் (crossed) வைத்து அதன் வழியாக முனைவு கொள்ளாத சாதாரண ஒளியை நோக்கிடில் ஒளியை காண முடியாது. இவ்விரண்டுக்கும் நடுவில் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள படிகக் கல்லையாவது, கரைசலையாவது வைத்தால் சிறிது ஒளியை நோக்க முடியும். இப்பொழுது ஒரு நைக்கல் பட்டகத்தை மெதுவாக சுற்றினால் அவ்வொளி மறுபடியும் மறைகிறது. நைக்கல் சுழற்றப்பட்டகோணம் ஒளி சுழற்றும் பொருளின் சுழற்சி கோணம் (angle of rotation) ஆகும். ஒளியின் அருகிலிருக்கும் நைக்கல் படிகத்தை தளவிளைவி (polariser) என்பர். கண்ணிற்கு அருகிலிருக்கும் நைக்கல் படிகத்தை பகுப்பான் (analiser) என்று கூறுவர்.

ஒளி சுழற்றும் பொருள்களில் சில ஒளியின் தளத்தை வலப் பக்கம் சுழற்றுகின்றன. இவைகளின் முன் சேர்க்கையாக *d* அல்லது + என்ற குறியை பயன் படுத்துகிறார்கள். சில பொருள்கள் ஒளியின் தளத்தை இடப்பக்கம் சுழற்றுகின்றன. இவைகளின்பெயர்களுக்கு முன் சேர்க்கையாக *l*-அல்லது — குறி பயன் படுத்துகிறார்கள்.

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள பொருள்களின் சுழற்சி கோணத்தை அளக்கும் கருவியை போலாரி மீட்டர் (polari meter) என்ற பெயரால் அழைக்கின்றனர். இக் கருவியின் உள்ளமைப்பு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



ஒளி சுழற்றும் தன்மை வெப்ப நிலைக்கு தகுந்தவாறு மாறுமாதலால் போலாரி மீட்டர்களில் வெப்ப நிலை மாருமலிருக்க சாதனங்கள் பொருத்தப் பட்டிருக்கும். சுழற்சி கோணத்தை துல்லியமாக அளக்க பகுப்பானுடன் வர்னியர் ((vernier) கொண்ட அளவுகோல் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. சுழற்சிகோணம் ஒளியின் அலை நீளத்திற்கு தகுந்தவாறு மாறுமாதலால் சோடியம் D-கோட்டையே சோதனை முழுவதும் பயன் படுத்துகிருர்கள். பொருள்களின் ஒளி சுழற்சி பொருளின் தன் திருப்பு எண் (specific rotation) என்ற அளவையால் கணக்கிடப் படுகிறது. வெப்ப நிலையையும் ஒளியின் அலை நீளத்தையும் வரையறுப்பது

$$[\alpha]^{t}_{\lambda} = \frac{A}{bc}$$

t—வெப்ப நிலை °C

λ—ஒளியின் அலை நீளம்

α—தன் திருப்பு எண்

A—அளக்கப்பட்ட சுழற்கோணம்

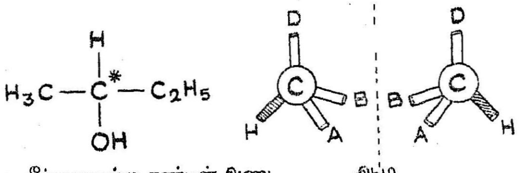
l— கரைசலின் நீளம்—டெசி மீட்டரில்.

C—ஒரு க. செ. மீ. கரைசலில் கரைக்கப்பட்ட பொருளின் எடை (கிராமில்)

வழக்கம். α-உடன் வெப்ப நிலையையும் அலை நீளத்தையும் குறிக்க வேண்டும். $[\alpha]^{20}_{D} = +66.5°$ என்று குறிக்கப் பட்டிருந்தால் 20°Cல் சோடியம் D- ஒளியை பயன் படுத்தும் பொழுது தன் திருப்பு எண் வலம் சுழற்சியுடையது. அதன் மதிப்பு 66. 5° என்பது பொருள். இதுவே கருப்பஞ்சர்க்கரையின் நீர்க் கரைசலின் சுழற்சி கோணத்தின் திருப்பு எண்ணுகும்.

24—3. *சீர்மையற்ற கார்பன் அணு* (Asymmetric carbon atom) :

நான்கு வெவ்வேறு அணுக்களுக்கோ, தொகுதிகளுக்கோ பிணைக்கப் பட்டுள்ள கார்பன் அணுவானது சீர்மையற்ற கார்பன் அணு என அழைக்கப்படுகிறது. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மெத்தில், எத்தில் கார்பினல் சேர்மத்தில், நடுகார்பன் அணுவைச் சுற்றி, நான்கு வெவ்வேறு தொகுதிகள் இருக்கின்றன. அக்கார்பன் அணு ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவாகும். வாண்ட் ஹாஃப் (Vanthoff) என்பவரும் லெபேல் (LeBel) என்பவரும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள கரிம மூலக்கூறுகளில் அனேகமாக ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவாவது இருத்தல் வேண்டும் என்ற முடிவுக்கு வந்தனர். ஒளி சுழற்றும் தன்மையென்பது மூலக்கூறுவின் சீர்மையின்மையை காட்டுகிறது என்றும் அவர் சுட்டிக் காட்டினுர்கள்.



HABD என்ற நான்கு எழுத்துக்களும் வெவ்வேறு தொகுதிகளைக் காட்டுகின்றன. ஆடியின் இரு பக்கங்களிலும் காட்டியிருப்பவை மூலக்கூறுவும் அதன் பிரதி பிம்பமும் ஆகும். இவைகளை எதிர் வடிவங்கள் (enantiomers) என்றும் கூறுவதுண்டு. ஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள் என்றும், ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்கள் (optical isomers) என்றும் கூறுவதுண்டு. இவ்விரண்டு அமைப்புகளில் ஒன்று முனைவு கொண்ட ஒளியை வலம் சுழற்றும் (dextro rotatory) தன்மையது ; மற்றொன்று முனைவுகொண்ட ஒளியை இடம் சுழற்றும் (laevo rotatory) தன்மையது. இரண்டு ஐசோமர்களும் கலந்த கலவை சுழிமாய் கலவை (racemic mixture) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. இக்கலவை ஒளியை சுழற்ருது. வேதிவினையால் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமரை சுழிமாய கலவையாக மாற்றுவதற்கு இட வலம்புரிச் சம நிலையாக்கல் (racemization) எனப் பெயர்.

24—4 சீர்மையற்ற கார்பனில்லாத சீர்மையற்ற மூலக்கூறுகள்:

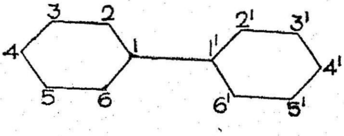
சீர்மையற்ற கார்பனில்லாத சீர்மையற்ற மூலக்கூறுகளில் முக்கியமானவை (*a*) டைஃபினைல் சேர்மங்கள் (*b*) ஸ்பைரேன்கள் (*c*) அல்லீன்கள்.

24—4 (a) டைஃபினைல் சேர்மங்கள்

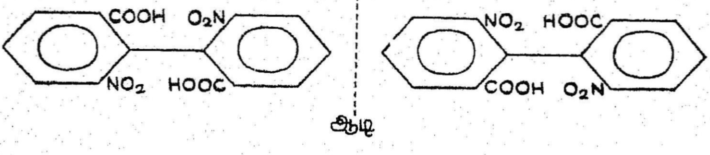
ஒரு சேர்மத்தின் மூலக்கூறு அமைப்பையும், அதன் ஆடி பிம்பத்தையும் அதன் மேல் பக்கம் ஒரே திக்கை நோக்கியிருக்கும்படி ஒன்றுக்குமேல் ஒன்று ஒத்திருக்கும் படி வைக்க முடியாது (non-superimposability). இம் மாதிரி அமைப்பையுடைய சேர்மங்கள் யாவும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய வைகளாகவிருக்கும்.

1922 ஆம் ஆண்டில் கிரிஸ்ட்டி என்ற விஞ்ஞானியும் கென்னர் என்ற விஞ்ஞானியும், டைஃபினைல் சேர்மங்களில் 2,6,2',6' இடங்களில் பெரிய பதிலீடுகள் இருப்பின் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்கள் கிடைக்கின்றன வென்பதைக் காட்டினர்.

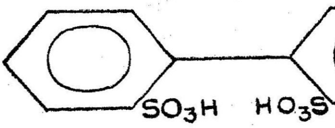
இரண்டு பென்சீன் வளையங்களையும் சேர்த்திருக்கும் பிணைப்பை அச்சாக வைத்துக்கொண்டு இரண்டு பென்சீன் வளையங்களையும் முழுவதுமாக சுற்ற முடியாது. ஒரு வளையம் மற்றொரு வளையத்திற்கு செங்குததாக வந்தவுடன் மேலும் சுழல முடியாது. இவ்வமைப்பும் அதன் ஆடி பிம்பமும் ஒன்றுக்கு மேல் ஒன்று ஒத்திருக்கும் படி வைக்க முடியாது. ஆகையால் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களை கொடுக்கிறது.



2, 2′, 6, 6′ இடங்களில் F அல்லது NH_2 தொகுதிகளை பதிலீடு செய்தால் ஒளி சுழற்றும் சேர்மங்கள் கிடைப்பததில்லை. ஏனெனில் அவைகள் சிறிய தொகுதிகளாக விருப்பதால் சுலபமாக இரண்டு பென்சீன் வளையங்களையும் சுழற்றலாம். இந்த நான்கு இடங்களிலும் I தொகுதியை பதிலீடு செய்தால் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்கள் கிடைக்கின்றன. I தொகுதி பெரிதாகவிருப்பதால் இரு பென்சீன் வளையங்களையும் சுலபமாக சுழற்ற முடியாது. O-O′ டைநைட்ரோ டைஃபீனிக் அமிலம் இரண்டு ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களை கொடுக்கின்றன. கீழேயுள்ள அமைப்புகளில் ஒன்று மற்றொன்றின் ஆடிபிம்பமாகும்.

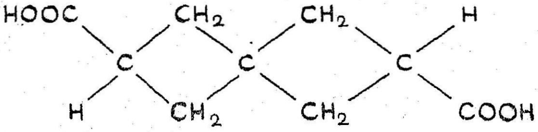


மேலே கூறப்பட்ட சேர்மங்களில், சேர்மத்தின் மூலக்கூறுவுக்கு நான்கு பதிலீடுகள் இருக்கின்றன. சமீபத்தில் செய்த ஆய்வின் பயனாக ஒவ்வொரு வளையத்திலும் ஆர்த்தோ இடத்தில் (2, 2′ அல்லது 6, 6′ மாத்திரம் ஒரு பெரிய பதிலீடு இருந்தால் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களைப் பெற போதுமானது என கருதப்படுகிறது. உதாரணமாக டைஃபினைல் டை ஆர்த்தோ சல்ஃபானிக் அமிலம் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களை கொடுக்கிறது.



24—4 (b) ஸ்பைரேன்கள் (Spiranes) :

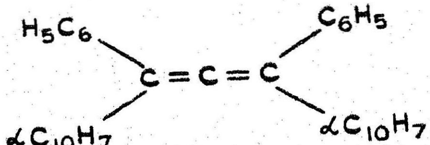
மூலக்கூறு விலுள்ள ஓர் அணு இரு வளையங்களுக்கு பொது வாகவிருப்பின் அம் மூலக்கூறையுடைய சேர்மம் ஸ்பைரேன் என்றழைக்கப்படுகிறது. 1902 ஆம் ஆண்டில் ஆஸ்சென் என்ற விஞ்ஞானி பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஸ்பைரேன்கள் ஒளி ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையவை என்பதை கண்டறிந்தார்.



ஒளி சுழற்றும் ஸ்பைரோ ஹைப்ட்டேன் வழிப்பொருள்

24-4. (c) அல்லீன்கள் (Allenes)

வான்ட்ஃஹாஃப், லேபெல் என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும் அல்லீன்கள் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களை கொடுக்கடியவை யென தெரிவித்திருந்தனர். 1635 ஆம் ஆண்டில் மெயிட்லந்து என்ற விஞ்ஞானியும் மில்ஸ் என்ற விஞ்ஞானியும் டைஃபினைல் α-நாப்த்தைல் அல்லீன் என்ற சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையது என்று கண்டுபிடித்தனர். அல்லீன்கள் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்பையுடைய சேர்மங்களாதலால் சுலபமாக சுழற்றலுக்கு உட்படாது.

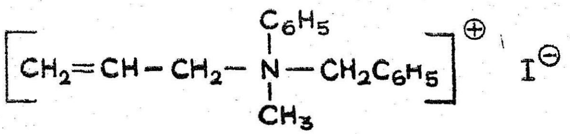


டைஃபினைல்டை — α-நாஃப்த்தைல்

அல்லீன்

24-5. *ஒளி சுழற்றும் நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்*

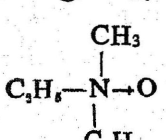
கரிம சேர்மங்களின் ஒளி சுழற்சிக்கு முக்கிய காரணங்களில் ஒன்று டெட்ரஹீட்ரல் கார்பனுகும். அமோனியம் அயனியும், அமீன் ஆக்சைடுவும் டெட்ரஹீட்ரல் நைட்ரஜன் அமைப்பை பெற்றவை. ஆகையால் சீரமையற்ற நைட்ரஜன் அணுவைப் பெற்ற நைட்ரஜன் சேர்மங்களும் ஒளிச் சுழற்றும் ஐசோமர்களை கொடுப்பவைகளாக இருத்தல் வேண்டும். அல்லைல்-மெத்தில் ஃபினைல்—பென்சைல் அமோனியம் அயோடைடு என்ற நைட்ரஜன் சேர்மம் சீர்மையற்ற நைட்ரஜன் அணுவை பெற்றிருப்பதால் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களை கொடுக்கிறது.



அல்லைல்—மெத்தில்-ஃபினைல்— பென்சைல்—அமோனியம்

அயோடைடு நேர் மின் அயனியில் நைட்ரஜன் அணுவைச் சுற்றியுள்ள நான்கு தொகுதிகளும் சம வலுப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன.

எத்தில்-மெத்தில்-ஃபினைல்-அமீன் ஆக்சைடு சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களை கொடுக்கிறது. இதிலும் சீர்மையற்ற நைட்ரஜன் அணு உள்ளது. அதைச்



சுற்றியுள்ள நான்கு பிணைப்புகளும் டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பில் உள்ளன.

24-6. *சுழிமாய் கலவையை பிரித்தல்* (Resolution of Racemic Mixture)

சுழிமாய் கலவையை பிரிக்கும் முக்கிய முறைகளாவன: (a) கையால் பொருக்குதல் (Hand picking) (b) வேதிமுறை (c) உயிர் வேதி முறை (d) பரப்புக் கவர்ச்சி முறை.

24·6. (a) கையால் பொறுக்குதல்

சுழிமாய் கலவையை முதலில் தகுந்த கரைப்பானில் கரைசலாக்கிக் கொள்ளவேண்டும். கரைப்பானை ஆவியாக்கிப் போக்கி அடர்வித்தால் படிகங்கள் படியும். இப் படிகங்களை உற்று நோக்கிடின் சிலவற்றில் முகங்கள் வலப்பக்கமாகத் திரும்பியும், மற்றவைகளில் முகங்கள் இடப்பக்கமாகத் திரும்பியும் இருக்கும். சாதாரண நுண்ணோக்கியின் உதவியால் இப் படிகங்களைக் கையால் பிரித்தெடுக்கலாம்.

1848ஆம் ஆண்டில் பாஸ்ச்சர் என்ற விஞ்ஞானி ரசிமிக் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை சோடியம்-அமோனியம் உப்பாக மாற்றி 28°C-க்குக் கீழ் அவ்வுப்பைக் கரைசலாக்கி, அடர்வித்துப் படிகமாக்கியதில், *d*-டார்ட்டரேட்டும், *l*-டார்ட்டரேட்டும் வெவ்வேறு படிகமுகங்களுடன் பிரிந்தன. ஒவ்வொன்றையும் தனித்தனியாகப் பொருக்கி எடுத்துப் பிரிக்கலாம். பிரித்த பிறகு அவைகளை பேரியம் உப்பாக மாற்றித் தனித்தனியே நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலமும், *l* டார்ட்டாரிக் அமிலமும் கிடைக்கப்பெற்றன. 28°C-க்கு மேல் படிமாக்கிப் பிரித்தால் சோடியம்-அமோனியம் ராசிமேட் என்ற ஒரே படிகம்தான் தோன்றும்.

24·6. (b) வேதிமுறை (Chemical method)

ரசிமிக் அமிலமான *dl*–டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை ஒளி சுழற்றும் புருசைன் (brucine) அல்லது குவினைன் (quinine) என்ற ஆல்கலாய்டுடன் வினை புரியச் செய்தால் இரண்டு வழிப் பொருள்கள் (derivatives) கிடைக்கும்.

dl-டார்ட்டாரிக் அமிலம் + *d*-புருசைன் ⟶ *d*-புருசைன் *d*-டார்ட்டரேட்டு + *d*-புருசைன் *l*-டார்ட்டரேட்டு

இவ்விரண்டு வழிப் பொருள்களும் வெவ்வேறு கரைத்திறன் உடையவை. ஆகையால், இவையிரண்டும் பின்னப் படிக முறையில் பிரிக்கப்படுகின்றன. பிரித்த பிறகு ஒவ்வொரு வழிப் பொருளையும் தகுந்த அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்து *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலமும் *l*-டார்ட்டாரிக் அமிலமும் கிடைக்கப் பெறுகின்றன.

ரசிமிக் கலவை உப்பு மூலமாகவிருந்தால் ஒளி சுழற்றும் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்து இருவித வழிப் பொருளைப் பெற வேண்டும். *dl*- அட்ரினலீன் (*dl*-adrenaline) என்ற உப்பு மூலத்தைப் பிரிக்க அது *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலத்துடன் வினை

புரியச் செய்யப்படுகிறது. ஈசியிக் ஆல்டிஹைடுவைப் பிரிக்க அது ஒளி சுழற்றும் ஹைட்ரசைனுடன் வினை புரியச் செய்யப் படுகிறது. ஓரிணை அல்லது ஈரிணை அமீன்கள் சுழிமாய்க் கலவையிலிருந்தால், அவைகளைப் பிரிக்க ஒளி சுழற்றும் ஆக்சி மெத்திலீன் காம்ஃபர் சேர்மத்துடன் வினை புரியச் செய்யப் படுகிறது.

24-6. (c) *உயிர் வேதி முறை* (Biochemical method)

பாக்டீரியா, ஈஸ்டு போன்றவை சுழிமாயக் கலவையுடன் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் குறிப்பிட்ட அடர்வு கரைசலில், வினை புரிந்து இரண்டு எதிர் வடிவங்களில் (Enantiomers) ஒன்றை அழித்து விடுகின்றன. மற்றொன்று மாத்திரம் எஞ்சியிருக்கும். ஆகையால் இம்முறையைப் பிரித்தல் என்று கூறுவது அவ்வளவு பொருத்தமன்று. இம் முறையால் சுழிமாய்க் கலவையிலிருந்து *d*- வடிவம் *l*-வடிவம் இரண்டையும் பெற முடியாது. இம் முறையைப் பயன்படுத்திக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் சேர்மம் *dl*- வடிவமா, மெசோ-வடிவமா என்று கூறி விடலாம்.

dl-மாண்டலிக் அமிலத்தின் உப்புக் கரைசலுடன் சாக்கரோமைசஸ் எலிப்சாய்டியஸ் (Saccharomyces ellipsoideus) என்ற நுண்ணுயிர்ப் பொருளை வைத்திருந்தால் *d*-உப்பு அழிந்து *l*-உப்பு மாத்திரமே எஞ்சியிருக்கிறது. இதைப் பிரித்தெடுப்பதும் கடினம். *dl* மாண்டலிக் அமிலத்தின் உப்புக் கரைசலுடன் பெனிசில்லியம் கிளாகம் (Penicillium glaucum) என்ற நுண்ணுயிர்ப் பொருளை சில மணி நேரம் வைத்திருந்தால் *l*-உப்பு அழிந்து *d*-உப்பு மாத்திரமே எஞ்சியிருக்கிறது.

24-6. (d) *பரப்புக் கவர்ச்சி முறை* (Adsorption method)

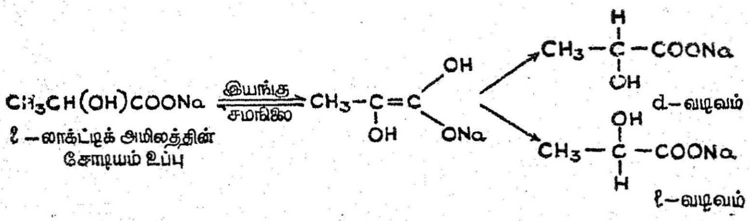
சுழிமாய்க் கலவையை நீர்த்த கரைசலாக்கிக் கொள்ள வேண்டும். நீண்ட உயரமான கண்ணாடிக் குழாயில் அலுமினாவை நிரப்பிக் கொள்ள வேண்டும். அலுமினா வழியாக நீர்த்த கரைசலை மேலே ஊற்றினால் மெதுவாகக் கீழே வரும். வரும்பொழுது அலுமினாவின் பரப்புக் கவர்ச்சியால் *d* வடிவமும், *l*-வடிவமும் வெவ்வேறு உயரத்தில் கவரப்பட்டிருக்கும். வெவ்வேறு அடுக்கையும் தனியாகப் பிரித்துக் கரைப்பானால் சேர்மத்தை நீக்கி *d*-வடிவத்தையும் *l*-வடிவத்தையும் பெற வேண்டும். இம்முறையைப் பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு அல்லது குரோமட்டோகிராஃபி (chrometography) என்றழைப்பர்

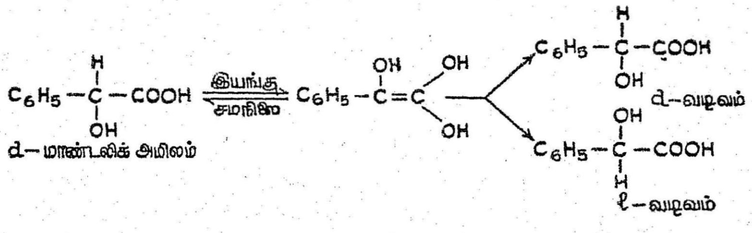
1951ஆம் ஆண்டில் இம் முறையை முதன்முதலில் கையாண்டவர்கள் பிராட்லியும் ஈஸ்ட்டியும் ஆவார்.

24-7. இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல் (Racemisation)

சேர்மத்தின் ஒளி சுழற்றும் வடிவத்தை (*d*-அல்லது *l*-) சுழிமாய்க் கலவையாக மாற்றுவதற்கு இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கலெனப் பெயர். சில ஒளி சுழற்றும் சேர்மங்கள் சுழியாய்க் கலவையாகவேயிருக்கின்றன. வேறு சிலவற்றில் இம் மாற்றம் வெப்ப நிலையாலும், எரிசோடா கரைசலுடன் சூடுபடுத்துவதாலும் நிகழ்கிறது உதாரணமாக, *d*-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைக் குழாயினுள் வைத்து உருக்கி மூடி வெப்ப நிலையை அதிகரித்தால் சுழிமாய் கலவையாகி விடுகிறது. *l*-லாக்ட்டிக் அமிலத்தைச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினால் சுழிமாய் கலவையாகி விடுகிறது.

இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல் அனேகமாக இயங்கு சமநிலை (tautomerism) வழியாக நடைபெறுகிறது. இயங்கு சமநிலையில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் இடமாற்றமே முக்கியமாகும். இயங்கு சம நிலை ஏற்படாமலும் இட வலம்புரிச் சம நிலையாக்கல் ஏற்படுவதுண்டு.





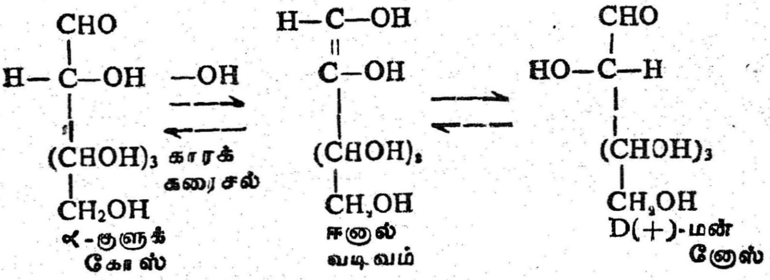
மாண்டலிக் அமிலத்தில் நடு கார்பன் அணுவுடன் பிணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜனுக்குப் பதிலாக மெத்தில் தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல் நிகழ்வ

தில்லை. ஹைட்ரஜன் அயனிக்கும் இம் மாற்றத்தில் முக்கியப் பங்குண்டு எனத் தெரிய வருகிறது.

எப்பிமர் ஆதல் (Epimerisation)

எப்பிமர்கள் என்பவை முப்பரிமாண மாற்றியங்கள் (stereoisomers). ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற மையங்களிருந்தும், ஒரு சீர்மையற்ற மையத்தில் மாத்திரமே இடவலம் புரிச் சமநிலையாக்கல் நடைபெறுகிறது. இரண்டு எப்பிமர்களின் சுழற்சிக் கோணங்கள் வெவ்வேறு மதிப்பையுடையவையாகவிருப்பதால் எப்பிமர் ஆகும்பொழுது சுழற்சிக் கோணத்தில் மாற்றமேற்பட்டுச் சற்று நேரத்திற்குப் பிறகு நிலையான மதிப்பை அடைகிறது. இம் மாதிரியான சுழற்சிக் கோண மாற்றத்திற்கு மியூட்டாரொட்டேஷன் (mutarotation) என்று பெயர். சாதாரணச் சேர்மங்களில் இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல் நிகழ்ந்தால் ஒளி சுழற்றும் தன்மை சேர்மத்தால் இழக்கப்படுகிறது. ஏனெனில், *dl*-கலவைக்குச் சுழற்சிக் கோணம் பூஜ்யமாகும். எப்பிமர் ஆதலில் அவ்வாறில்லை. ஏனெனில், சுழற்சியைக் கொடுக்கவல்ல மற்ற சீர்மையற்ற மையங்கள் பாதிக்கப்படவில்லை. ஒரு சீர்மையற்ற மையம் (asymmetric centre) மாத்திரமே எப்பிமர் ஆதலில் பாதிக்கப்படுகிறது.

நீர்த்த காரக் கரைசல் இவ் வினையில் வினை வேகமாற்றியாகப் பயன்படுகிறது.



24-8. *சீர்மையற்றவைகளின் தொகுப்பு* (Asymmetric synthesis)

சீர்மையுள்ள அமைப்பைக் கொண்ட, ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற சேர்மங்களிலிருந்து சீர்மையற்ற அமைப்பைக் கொண்ட ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மத்தைத் தொகுப்பதற்கு இப் பெயர் வழங்கப்படுகிறது.

பென்சாயில் ஃபார்மிக் அமிலத்தை ($C_6H_5CO\cdot COOH$) ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தால் மாண்டலிக் அமிலமாக [$C_6H_5CH(OH)COOH$] மாற்றலாம்.

பென்சால் டிஹைடை ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன் வினை புரியச் செய்து, கிடைத்த சயன் ஹைட்ரினை, நீரால் பகுத்து, மாண்டலிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

மேலே கூறப்பட்ட இரண்டு முறைகளிலும் கிடைக்கப் பெற்ற மாண்டலிக் அமிலம் ரசிமிக் அமிலந்தான். ஒளி சுழற்றுந் தன்மையுள்ள அமிலங்களாகப் பெற வேண்டுமானால் தனித் தொகுப்பு முறைகளைக் கையாள வேண்டும். இத் தொகுப்பு முறைகளே சீர்மையற்றவைகளின் தொகுப்பாகும். இவைகளைக் கீழே காண்க.

l-மாண்டலிக் அமிலம்

l-மென்த்தால் என்ற ஆல்கஹாலை பென்சாயில் ஃபார்மிக் அமிலத்துடன் வினை புரியச்செய்து கிடைத்த எஸ்ட்டரை ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்திற்கு உட்படுத்திப் பிறகு நீராற் பகுத்தால் *l*-மாண்டலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{பென்சாயில் ஃபார்மிக் அமிலம்}}{C_6H_5\cdot CO.COOH} + l\text{-மென்த்தால்} \longrightarrow \underset{\text{எஸ்ட்டர்}}{C_6H_5CO\cdot COOR}$$

$$\downarrow \text{ ஒடுக்கம்}$$

$$\underset{l\text{-மாண்டலிக் அமிலம்}}{C_6H_5-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-COOH} \xleftarrow[\text{பகுப்பு}]{\text{நீராற்}} C_6H_5CH(OH)COOR$$

d-மாண்டலிக் அமிலம்

பென்சால் டிஹைடை ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன் *l*-குவானிடீன் வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் வினை புரியச்செய்து கிடைத்த சயன் ஹைட்ரினை நீராற் பகுத்தால் *d*-மாண்டலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{பென்சால் டிஹைடு}}{C_6H_5CHO} + HCN \xrightarrow[\text{வினைவேக மாற்றி}]{l\text{-குவானிடீன்}} C_6H_5-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CN$$

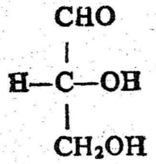
$$\downarrow \text{ நீராற்பகுப்பு}$$

$$\underset{d\text{-மாண்டலிக் அமிலம்}}{C_6H_5-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-COOH}$$

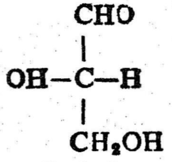
மேலே கூறப்பட்ட எடுத்துக் காட்டுகளிலிருந்து ஒளி சுழற்றும் தன்மையையுடைய சேர்மத்தைத் தொகுக்க மற்றொரு ஒளி சுழற்றும் சேர்மம் தேவைப்படுகிறது.

24–9 முப்பரிமாண வேதியியல் குறியீடுகள்

முன்பு *d*-என்ற குறியீடு வலப்பக்கம் சுழற்றும் தன்மையையும், *l* என்ற குறியீடு இடப்பக்கம் சுழற்றும் தன்மையையும் குறிப்பிடப் பயன்பட்டது. இப்பொழுது இக் குறியீடுகளுக்குப் பதிலாக முறையே (+) என்ற குறியீடும் (—) என்ற குறியீடும் பயன்படுகின்றன. D என்ற பெரிய எழுத்தும் L என்ற பெரிய எழுத்தும் மூலக்கூறின் அமைப்பினைக் காட்டும் குறியீடுகளாகப் பயன்படுத்துகின்றன.

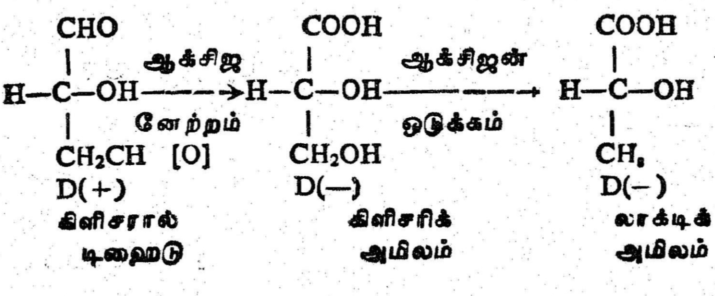


D-கிளிசரால்டிஹைடு



L-கிளிசரால்டிஹைடு

குறிப்பு : H, OH தொகுதிகளின் இடத்தினைக் கவனிக்கவும். வலம் சுழற்றும் D-கிளிசரால்டிஹைடை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் இடம் சுழற்றும் D-கிளிசரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இவ்வமிலத்தை ஒடுக்கினால் இடம் சுழற்றும் D-லாக்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. H, OH தொகுதிகளின் இடங்களில், மேற்சொன்ன வினைகளில், மாற்றமேற்படவில்லையாதலால், சம்பந்தப்பட்ட எல்லாச் சேர்மங்களும் D-சேர்மங்களாகவிருக்கின்றன.



வினுக்கள்

1. சீர்மை உறுப்புகள் யாவை? ஒளி சுழற்றும் தன்மைக்கும் அதற்குமுள்ள சார்பினை விளக்குக.

2. ஒளி சுழற்றும் நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் யாவை அல்லீன், ஸ்பைரேன் சேர்மங்கள் ஒளி சுழற்றக் காரணமென்ன?

3. சீர்மையற்ற கார்பன் அணு என்ருல் என்ன? தன் திருப்பு எண்ணை விளக்குக.

4. சுழிமாய் கலவையைப் பிரிக்கும் முறைகளில் மூன்றினை விவரி.

5. இட வலம்புரிச் சமநிலையாக்கல் என்ருல் என்ன? சீர்மையற்றவைகளின் தொகுப்பை விளக்கு.

6. முப்பரிமாண வேதியியலின் நவீனக் குறியீடுகள் யாவை?

25. எலெக்ட்ரான் விளைவுகள்

(Electron effects)

25-1. எலெக்ட்ரான் விளைவுகளில் முக்கியமானவை: (a) எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு (inductive effect), (b) உடனிசைவு விளைவு (mesomeric effect), (c) எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவு (electromeric effect), (d) இயங்குச் சமநிலை விளைவு (tautomeric effect).

25-1. (a) *எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு*

எலெக்ட்ரானைக் கவரும் உறுப்புகளை எலெக்ட்ரான் கவர் (electrophilic) உறுப்புகள் என்ற பெயரால் அழைக்கிறோம். எலெக்ட்ரானைக் கவராத உறுப்புகளைக் கருக்கவர் (nucleophilic) உறுப்புகள் என அழைக்கிறோம். ஹைட்ரஜன் அணு நியமமாக எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. ஹைட்ரஜன் அணுவைவிட அதிக ஆவலுடன் எலெக்ட்ரானைக் கவர்ந்தால் இவ்வுறுப்பு எலெக்ட்ரான் கவர் உறுப்பாகும். ஹைட்ரஜன் அணுவைவிடக் குறைந்த ஆவலுடன் எலெக்ட்ரானைக் கவர்ந்தால் அவ்வுறுப்பு கருக்கவர் உறுப்பாகும். எலெக்ட்ரானை வெறுத்துத் தள்ளும் உறுப்பும் கருக்கவர் உறுப்புகளே.

எலெக்ட்ரான் கவர் உறுப்புகளாவன :

NO_2, Cl, Br, I, SO_3, OH, R—CO, C_6H_5 முதலியன.

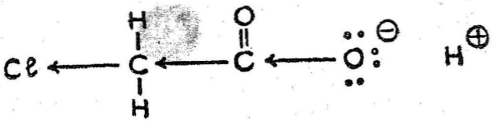
கருக்கவர் உறுப்புகளாவன :

CH_3, C_2H_5, CH $(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$ முதலியன.

எலெக்ட்ரான் கவர் உறுப்பை ஒருசேர்மத்தினுள் புகுத்தினால் [(2-ம், $CH_2ClCOOH$)] அவ்வுறுப்பு அதற்கு அருகிலுள்ள கார்பன் அணுவிடமிருந்து எலெக்ட்ரான்களைத் தன்னிடையே இழுக்கும். இக் கவர்ச்சியால் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியானது

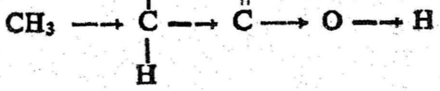
பக்கத்து அணுக்களில் மாற்றமடைகிறது. எவ்வாறு மாற்ற மடைகிறது என்பதைக் கீழே காண்க.

அசெட்டிக் அமிலம் ஒரு வீரியமற்ற அமிலம். ஏனெனில், ஹைட்ரஜன் அயனியைச் சுலபமாக விட்டுவிடாது. குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தில் குளோரின் தன்னை நோக்கி எலெக்ட்ரானை அம்புக் குறி திசையில் இழுக்கிறது. OH தொகுதியி லிருக்கும் ஆக்சிஜனுக்கு அருகில் இருக்கும் எலெக்ட்ரான்கள், இழுக்கப்பட்டு விடுவதால், ஹைட்ரஜன் அணு அயனியாகி எலெக்ட்ரானை விட்டுவிட்டு வெளிவந்துவிடுகிறது. இதற்கு —I விளைவு எனப் பெயர். இவ் விளைவால் பக்கத்திலிருக்கும்



அணுவின் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவதால் எதிர் மறைக் குறி பயன்படுத்தப்படுகிறது. குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் வீரிய அமிலமாகக் காணப்படுகிறது.

அசெட்டிக் அமிலத்தில் மெத்தில் தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் புரொப்பியானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதில் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தில் கண்ட தூண்டல் விளைவுக்கு எதிர் விளைவு நடைபெறுகிறது. இதற்கு +I விளைவு எனப் பெயர். புரொப்பியானிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலத்தைவிடக் குறைந்த வீரியமுடையது. மெத்தில் தொகுதி ஒரு கருகவர் தொகுதி. அது எலெக்ட்ரானை அம்புக் குறி வழியாகத் தள்ளுகிறது. அமிலத்திலுள்ள—OH தொகுதியில் எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஹைட்ரஜனை நோக்கித் தள்ளப்படுவதால் ஹைட்ரஜன் ஆக்சிஜனுடன் நன்கு பிணைந்து பிரிய முடியாமல் இருக்கிறது. ஹைட்ரஜன் அணு அயனியாகும் பண்பு குறைகிறது.



குளோரின் பதிலீட்டை அதிகமாக்கி டை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தையும், டிரை குளோரோ அசெட்டிக்

அமிலத்தையும் பெறலாம். குளோரின் அணுக்கள் அதிகமாக அதிகமாக அமிலத்தின் வீரியமும் அதிகமாகிறது. அசெட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி (Dissociation constant) $1 \cdot 7 \times 10^{-5}$, குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $1 \cdot 6 \times 10^{-3}$. டை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $5 \cdot 1 \times 10^{-2}$. டிரை குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $1 \cdot 2$ ஆகும். மூலக் கூறில், தூண்டும் தொகுதிக்கும் பாதிக்கப்படும் தொகுதிக்கும் உள்ள இடை தூரம், அதிகமானல் தூண்டல் விளைவின் வீரியம் குறைகிறது. உதாரணமாக, α-குளோரோ பியூட்டிரிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 189×10^{-5}. γ குளோரோ பியூட்டிரிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 3×10^{-5}.

அசெட்டிக் அமிலத்தில் பதிலீடு செய்யும் மெத்தில் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையை அதிகரித்தால் அமிலத்தின் வீரியம் சொற்பமாகவே குறைகிறது. புரொப்பியானிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியும், டை மெத்தில் அசெட்டிக் அமிலத்தின் [$(CH_3)_2CHCOOH$] பிரிகை மாறிலியும் $1 \cdot 4 \times 10^{-5}$-க்குச் சமமாக விருக்கிறது. டிரை மெத்தில் அசெட்டிக் அமிலத்தின் [$C(CH_3)_3COOH$] பிரிகை மாறிலி 9×10^{-6}-க்குச் சமம்.

காரங்களின் வீரியத்தையும் தூண்டல் விளைவு பாதிக்கிறது. $+I$ தூண்டல் விளைவால் காரத்தின் வீரியம் அதிகரிக்கிறது. அமோனியாவின் (NH_3) பிரிகை மாறிலி $1 \cdot 8 \times 10^{-5}$. மெத்தில் அமீனின் பிரிகை மாறிலி $4 \cdot 4 \times 10^{-4}$. டை மெத்தில் அமீனின் பிரிகை மாறிலி $5 \cdot 1 \times 10^{-4}$. ஆமோனியா ஒரு லூயி காரம். அதில் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை இருக்கிறது. நீருடன் வினை புரிந்து OH^- அயனியை வெளித் தள்ளுகிறது. புரொட்டானைச்

$$:NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

சேர்த்துக் கொண்டு அமோனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது. மெத்தில் தொகுதி பதிலீட்டில் நைட்ரஜனைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமாவதால் நீரிலிருந்து புரோட்டானைச் சுலபமாக இழுத்து OH அயனியைக் கொடுக்கிறது. மெத்தில் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை அதிகமானல் நைட்ரஜனின் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியும் அதிகமாகிறது. மெத்தில் தொகுதி எலெக்ட்ரானை வெறுத்துத் தள்ளும் கருக்கவர் தொகுதியாகும்.

அமோனியாவில் ஒரு ஹைட்ரஜனுக்குப் பதிலாகப் பீனைல தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் அமோனியாவின் வீரியம்

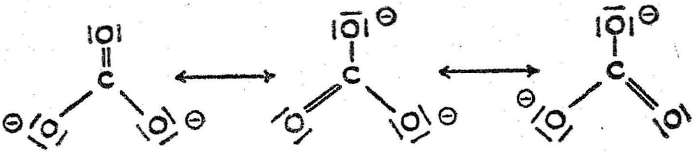
குறைகிறது. பதிலீடு செய்யப்பட்ட சேர்மம் அனிலீன் ஆகும். அதன் பிரிகை மாறிலி $4{\cdot}2 \times 10^{-10}$ ஆகும். ஃபினைல் தொகுதி ஒரு எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதி. எலெக்ட்ரானைத் தன் பக்கம் இழுப்பதால் நைட்ரஜன் அணுவைச் சுற்றி எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைகிறது. ஆகையால், நீருடன் வினை புரிந்து புரொட்டானை இழுத்து $-OH$ அயனியைக் கொடுப்பதில் வீரியம் குறைந்து காணப்படுகிறது. ∴ பினைல் தொகுதியில் $-NO_2$ தொகுதியைப் புகுத்தினால் மேலும் காரத்தன்மை குறைகிறது. ஏனெனில் நைட்ரோ தொகுதியால் ஃபினைல் தொகுதியின் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மை மேலும் அதிகரிக்கிறது. *m*-நைட்ரோ அனிலீனின் பிரிகை மாறிலி ௪௫ $\times 10^{-12}$ ஆகும்.

25-1. (b) உடனிசைவு விளைவு

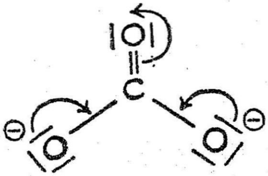
இதை M-விளைவு என்றும் கூறுவதுண்டு. இப் பெயர் இன்ங்கோல்டு என்ற ஆங்கில விஞ்ஞானியால் கொடுக்கப் பட்டது. பென்சீன் போன்ற சில சேர்மங்களின் பண்புகளை ஒரு அமைப்பு வாய்பாடு மாத்திரம் சரிவர உணர்த்த முடிவதில்லை. இரண்டு அல்லது இரண்டிற்கு மேற்பட்ட அமைப்பு வாய்பாடுகளைக் கொண்டு அதை உணர்த்தலாம். எலெக்ட்ரான்கள் இடப் பெயர்ச்சி செய்துகொண்டிருக்குமாதலால் ஓர் அமைப்பை மாத்திரம் எழுத முடியாது. எல்லைக்குட்பட்ட பண்புகளிருப்பதால் எல்லை வாய்பாடுடைய செல்லத்தக்க அமைப்புகளில் (canonical structure) எழுதி அவைகளினிடையே இயங்கு சமநிலையிருப்பதாக எழுதுவது வழக்கம். கார்பனேட்டுத் தொகுதி, நைட்ரோ தொகுதி போன்றவைகளும் உடனிசைவக் (mesomerism or resonance) காட்டுகின்றன.

கார்பனேட்டு அயனி

CO_3^{2-} அயனியானது ஓர் உடனிசைவு அல்லது உடனிசைவுக் கலப்பு (resonance hybrid) அமைப்பிலிருக்கிறது. இதை மூன்று எல்லை வாய்பாடுகளில் எழுதலாம். புறச் சிவப்பு நிறமாலை சோதனையில் கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்குமுள்ள இடை தூரம் மூன்று பிணைப்புகளிலும் சமமாகவிருப்பதாகத் தெரிகிறது. இரட்டைப் பிணைப்பாக எழுதியிருக்கும் எலெக்ட்ரான் இரட்டை வேறு இடத்திற்கு மாற எத்தனிக்கிறது. ஒற்றைப் பிணைப்பாக எழுதியிருக்குமிடத்தில் இரட்டைப் பிணைப்பு தோன்ற எத்தனிக்கிறது.



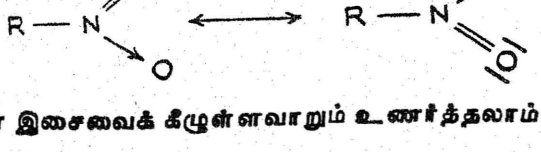
ஒவ்வொரு கோடும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைக் காட்டு கிறது. கீழுள்ளவாறும் உடனிசைவை எழுதலாம்.



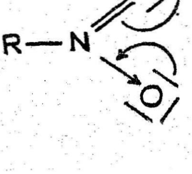
நைட்ரோ தொகுதி

கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள இரண்டு அமைப்புகளும் எல்லை வாய்பாடுகளாகும். இவை தனித்தனியாக நைட்ரோ சேர் மத்தின் அமைப்பைச் சரிவரக் காட்டவில்லை. இரு முனைத் திருப்பு திறன் (dipole moment) அளவைகள் நைட்ரோ தொகுதி யானது ஒரு சமச்சீருள்ள தொகுதியெனக் காட்டுகிறது. அலை இயக்கவியலின் படியும், π எலெக்ட்ரான்கள், இரண்டு ஆக்சி ஜன் அணுக்கள், ஒரு நைட்ரஜன் அணு ஆக மூன்றின் மேலும் பொதுவாக மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலில் பரவியிருப்பதாகத் தெரிய வருகிறது.

நைட்ரோ தொகுதியின் எல்லை வாய்பாடுகள் இரண்டும் கீழே உள.



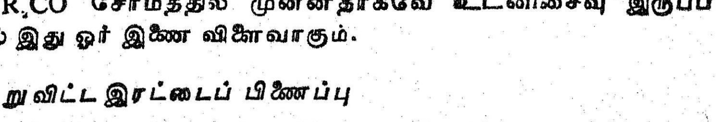
உடன் இசைவைக் கீழுள்ளவாறும் உணர்த்தலாம்.



25-1. (c) எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவு அல்லது E-விளைவு

வேறொரு கரணியால் தூண்டப்படும் உடனிசைவு விளைவை எலெக்ட்ரான் நகர் (electromeric) விளைவு என்ற பெயரால் குறிப்பிடுவதுண்டு. வினையை தூண்டுவதற்காகவும் ஊக்குவிப்பதற்காகவும் இவ்விளைவு ஏற்படுகிறது. சேர்மத்தில் முன்னதாகவே உடனிசைவு விளைவு இருந்து, வினை புரிவதற்கு முன் எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவும் ஏற்படுமாயின், இவ்விரண்டு விளைவுகளும் சேர்ந்து இயங்குகின்றன. இதை இணைந்த விளைவு (conjugative effect) அல்லது இயங்கு சம நிலை விளைவு அல்லது T-விளைவு (T-விளைவு = M-விளைவு + E-விளைவு) என்றழைப்பதுண்டு. வினை புரியச் சேரும் கரணியால் ஏற்படுவதால் இது ஒரு தற்காலிக விளைவாகும். வினை புரியச் சேரும் கரணியை நீக்கிவிட்டால் சேர்மம் பழைய நிலையை அடைந்து விடும். இந்த இணை விளைவை ஹைட்ரஜன் சயனைடு கீட்டோனுடன் வினைபுரியும் பொழுது காணலாம்.

ஹைட்ரஜன் சயனைடிலுள்ள $—CN^{\ominus}$ அயனி கீட்டோனின் கார்போனைல் தொகுதியை நெருங்கியவுடன் கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்குமிடையேயுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள் ஆக்சிஜனை நோக்கி நகருகின்றன. ஆக்சிஜன் அணு எதிர் மின் முனையாகவும் கார்பன் அணு நேர் மின் முனையாகவும் தற்காலிக தள விளைவு (polarisation) ஏற்படுகிறது. எதிர் மின் அயனியான சயனைடு அயனி கார்பனுடன் சேருகிறது. நேர் மின் அயனியான ஹைட்ரஜன் அயனி ஆக்சிஜனுடன் சேருகிறது. சயனோ ஹைட்ரின் விளைகிறது.



சயனோ ஹைட்ரின்

R_2CO சேர்மத்தில் முன்னதாகவே உடனிசைவு இருப்பதால் இது ஓர் இணை விளைவாகும்.

ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு

எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவு ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பையுடைய (conjugate double bond) சேர்மங்களில் அதிகமாகக் காணலாம். எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒரு கார்பன் அணுவிலிருந்து அருகிலுள்ள அணுவுக்கு மாறுகிறது. கார்பன் அணுவின் சங்கிலித் தொடர் வழியாக எலெக்ட்ரான்

நகர் விளைவு ஏற்படுகிறது. எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவு ஏற்படும் பொழுது அதன் வீரியம் சங்கிலித் தொடரின் நீளத்திற்கோ இடை தூரத்திற்கோ தகுந்தவாறு மாறுவதில்லை. இது தூண்டல் விளைவினும் இப் பண்பில் வேறுபட்டது.

கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள எடுத்துக்காட்டில் ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கிறது. A என்ற கரணி இப் பிணைப்பினுலான சேர்மத்துடன் வினை புரியும்பொழுது முதல் கார்பனுக்கும் இரண்டாவது கார்பனுக்கும் நடுவிலிருந்த இரட்டைப் பிணைப்பு அவ்விடத்தை விட்டு நகர்ந்து இரண்டாவது கார்பனுக்கும் மூன்ருவது கார்பனுக்கும் நடுவில் வந்து விடுகிறது. இதனுல் மூன்ருவது கார்பனுக்கும் நான்காவது கார்பனுக்கும் நடுவிலிருக்கும் இரட்டைப் பிணைப்பைச் சேர்ந்த எலெக்ட்ரான்கள் நான்காவது கார்பனைச் சுற்றி இடங் கொள்ளுகின்றன. இந்த எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவினுல் (1)ஆவது கார்பன் நேர்மின் முனைவு கொண்டதாகவும் (4)ஆவது கார்பன் எதிர் மின் முனைவு கொண்டதாகவும் ஆகிவிடுகின்றன.

$$A \longrightarrow -\overset{|}{\underset{1}{C}} = \overset{|}{\underset{2}{C}} - \overset{|}{\underset{3}{C}} = \overset{|}{\underset{4}{C}}-$$

ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு:

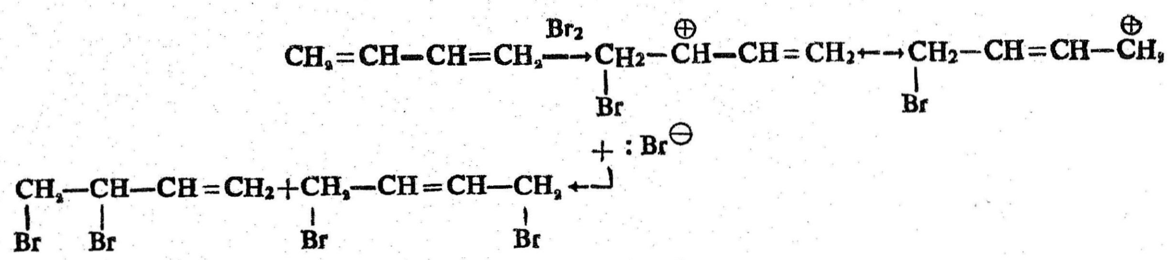
A என்பது கரணியாகும் (புரோமின் அல்லது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு).

எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவுக்குப் பிறகு கீழே காண்க.

$$A-\overset{|}{\underset{\oplus}{C}}-\overset{|}{C}=C-\overset{\cdot\cdot\,\ominus}{\underset{|}{C}}-$$

$$1 \qquad 2 \qquad 3 \qquad 4$$

ஒரு மோல் A கரணி, பியூட்டாடையீன் ($CH_2=CH-CH=CH_2$) போன்ற ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு சேர்மத்தின் ஒரு மோலுடன், வினை புரியும்பொழுது 1, 2 கூட்டு வினை பொருளும், 1, 4 கூட்டு வினை பொருளும் கிடைக்கின்றன. இவைகளில் அதிகமாகக் கிடைப்பது 1, 4 கூட்டு வினை பொருளேயாகும்.



1, 2 கூட்டு விளைபொருள் 1, 4 கூட்டு விளைபொருள்

25-1. (d) இயங்குச் சமநிலை விளைவு

இயங்குச் சமநிலை விளைவு என்பது உடன் இசைவு விளைவும் எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவும் சேர்ந்த விளைவாகும். R_2CO சேர்மத்துடன் HCN வினை புரிவதையும் இவ் விளைவுக்குக் கீழ் கொண்டு வரலாம். ஏனெனில், R_2CO சேர்மத்தில் முன்னதாகவே உடனிசைவு இருக்கிறது.

அசெட்டோன் ஈனுல் வடிவத்திலும் கீட்டோ வடிவத்திலும் உடனிசைவில் இருக்கிறது. இது ஹைட்ரஜன் அயனி ஓர் இடத்திலிருந்து மற்றோர் இடத்திற்கு மாறுவதற்கு உதவுகிறது. கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்கும் நடுவிலிருக்கும் எலெக்ட்ரான் இரட்டைக் கார்பனும் மற்றொரு கார்பனுக்கும் நடுவில் வர எத்தனிக்கிறது. வந்தால் ஈனுல் வடிவம் தோன்றுகிறது. சோடியத்தை அசெட்டோனுடன் வினை புரியச் செய்தால் இக் காரணியின் உதவியால் எலெக்ட்ரான் நகர்வு துரிதப்பட்டு, ஈனுல் வடிவம் சுலபமாகத் தோன்றி சோடியத்துடன் வினைபுரிகிறது.

$$\underset{\text{கீட்டோ வடிவம்}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{ஈனால் வடிவம்}}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2}$$

$$CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + Na \longrightarrow CH_3\overset{\overset{ONa}{|}}{C}=CH_2$$

ஃபினைல் ஹைட்ரசைனுடன் அசெட்டோன் வினை புரியும் பொழுது எலெக்ட்ரான் நகர்வினால் கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்கும் நடுவிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு நிலைத்தன்மை பெற்று கீட்டோனின் பண்புகளைக் கொடுக்கிறது. இதனால் கிட்டோ தொகுதியுடன் ஃபினைல் ஹைட்ரசைன் சுலபமாக வினை புரிந்து ஃபினைல் ஹைட்ரசோன் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

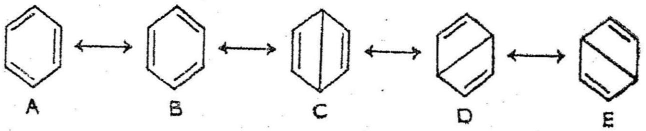
25-2. உடன் இசைவு (Resonance)

ஒரு மூலக்கூறு ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்பையுடையதாகவிருந்து, அணுக்களின் இடங்களும் மாறாமலிருந்து, ஓர் எலெக்ட்ரான் அமைப்புக்கும் மற்ற எலெக்ட்ரான் அமைப்புக்கும் வேறுபாடு அதிகமாக இல்லாவிடில், எல்லா சாத்தியமான அமைப்புகளையும் ஒன்றுபடுத்தி அலை சார்பாக (wave function) அலை இயலில் எழுதலாம். இதுவே உடன் இசைவு ஆகும். இம்மாதிரி அமைப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகமானால் சேர்மத்தின் நிலைத்தன்மையும் அதிகரிக்கிறது. அமைப்பின் எல்லை வாய்ப்பாடுகளைச் செல்லத்தக்க அமைப்புகள் (canonical structures) என்று கூறுவதுண்டு. மூலக்கூறில் உடன் இசைவு இருக்கிறதா இல்லையாவென்பதைக் காண இரு முறைகளைக் கையாளலாம். ஒன்று மூலக்கூறின் தோற்று வெப்பத்திலிருந்தும் பிணைப்புகள் வெப்பத்திலிருந்தும் கண்டுபிடிப்பதாகும். இரண்டாவது முறையில் சேர்மத்திலுள்ள அணுக்களின் இடைதூரத்தை X- கதிர் முறை அல்லது எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு முறையால் கண்டுபிடித்து, அதிலிருந்து சேர்மத்தில் உடன் இசைவு இருக்கிறதாவென்பதை அறிவதாகும். இரண்டு முறைகளில் இரண்டாவது முறையே சிறந்தது. முதலாவது முறை சில சமயங்களில் தவறுதலான முடிவுகள் கொடுக்கிறது.

25—2 (a) பென்சீனில் உடனிசைவு

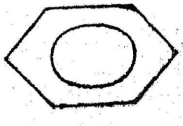
பென்சீனில் ஆறு கார்பன் அணுக்களும், ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் அறு கோணத்தின் ஆறு மூலைகளில் இருக்கின்றன.

வென்பது ஆய்வு மூலம் தெரிகிறது. அதன் வினைகளிலிருந்து ஐந்து செல்லத்தக்க உள்ளமைப்பு (canonical structure) களி லிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். A-யும் B-யும் கெகுலியின் அமைப்பு களாகும். C, D, E என்ற மூன்று அமைப்புகளும் டேவார் அமைப்புகளாகும். தோற்றத்தின் அமைப்பிலிருந்து எந்த அமைப்பு முக்கியத் துவம் வாய்ந்தது என கூற முடியாது. பென் சீனின் வினைகளை நோக்கிடில் வாய்பாடு A-யும் B-யும் முக்கிய



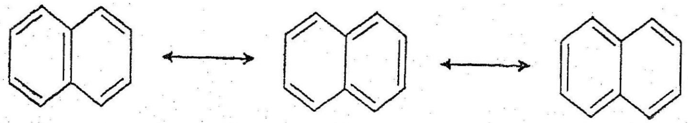
மானவையென தோன்றுகிறது. இவ்வாய்பாட்டிலிருந்து (பிணைப்பு ஆற்றலிலிருந்து) கணக்கிடப்பட்ட ஆற்றலுக்கும், சோதனை மூலம் நேராக கணக்கிடப்பட்ட பென்சீனின் ஆற் றலுக்குமுள்ள வேறுபாடு 36. கி. காலரி/ மோல் ஆகும். இது பென்சீனின் உடனிசைவு ஆற்றலாகும்.

பென்சீனில் C—C இடை தூரம் 1. 39A°. இது சாதாரண C—C ஒற்றைப் பிணைப்பு தூரமான 1. 54A°க்கும் C=C என்ற இரட்டைப் பிணைப்பு தூரமான 1. 33 க்கும் இடையிலுள்ளது. இதிலிருந்து A வாய்பாடையோ B வாய்பாடையோ சரியென கொள்ள முடியாது. ஏனெனில் பென்சீனிலுள்ள ஆறு C—C பிணைப்புகளும் ஒரே நீளமுடையவையென எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு சோதனையிலிருந்து தெரிய வருகிறது. ஆகை யால் பென்சீனின் அமைப்பு மேலே கூறப்பட்ட ஐந்து அமைப் புகளின் உடன் இசைவு இனக் கலப்பு (resonance hybrid) வாக இருத்தல் வேண்டும். உடன் இசைவு இனக் கலப்பை இருமுனை அம்புக்குறியால் மேலேயுள்ளது போல் காட்டுவதுண்டு. உட னிசைவு இனக் கலப்பைக் காட்ட அறு கோணத்தினுள் ஒரு சிறிய வட்டத்தை கீழுள்ளது போல் வரைந்தும் காட்டுவ துண்டு.



25—2(b) நாஃப்த்தலீனின் உடனிசைவு

நா∴ப்த்தலீனில் நாற்பத்திரண்டு செல்லத்தக்க உள்ளமைப்புகள் உள. இவ்வமைப்புகளின் உடனிசைவு இனக் கலப்பே நாஃப்த்தலீனின் உள்ளமைப்பாகும். கீழே கொடுக்கப் பட்ட மூன்று எல்லை வாய்ப்பாடுகளே முக்கியமானவை. மற்ற அமைப்புகள் யாவும் நா∴ப்த்தலீனின் நிலைத்தன்மைக்கு மூன் றிலொரு பங்கே காரணமானவை.



25—2(c)- கார்பன் டை - ஆக்சைடுவின் உடனிசைவு

கீட்டோனிலும், ஆல்டிஹைடுவிலும் C=O பிணைப்பு உள்ளது. அதன் இடைதூரம் 1. 22 A° கார்பன் டை ஆக்சைடு வில் இரண்டு C=O பிணைப்பு இருப்பதாகக் கொண்டால் O=C=O என்பது அதன் அமைப்பாக விருக்கவேண்டும். CO_2 வில் கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்குமுள்ள இடை தூரம் அளந்து பார்த் ததில் 1. 15 A° மாத்திரமே இருக்கிறது. இது மும்மைப் பிணைப்பு தூரமான 1. 13A° க்கு அருகில் இருக்கிறது. ஆகையால் மேலே யுள்ள அமைப்பு சரியானதல்ல. மூன்று செல்லத்தக்க உள்ள மைப்புகள் இருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. அவை கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இம் மூன்று அமைப்புகளின் உடனி சைவு இனக்கலப்பே கார்பன்டை ஆக்சைடு அமைப்பாகும்,

$$C^{\ominus}-C\equiv O^{\oplus} \longleftrightarrow O=C=O \longleftrightarrow {}^{\oplus}O\equiv C-O^{\ominus}$$

ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் சேர்மங்களிலுள்ள கார்போனைல் தொகுதியின் பிணைப்பு ஆற்றல் 173 கி. காலரியாகுமாதலால், O=C=O அமைப்பு சரியெனக் கொண்டால் அதன் ஆற்றல் $2\times 173=346$ கி. காலரி/ மோல். கார்பன்டை ஆக்சைடுவின் ஆற்றல் சோதனை மூலமாக கிடைத்தது. 382 கி. காலரி/ மோல் இரண்டிற்குமுள்ள வித்தியாசம் $382-346=36$ கி. காலரி/ மோல். இதுவே கார்பன் டை ஆக்சைடுவின் உடன் இசைவு ஆற்றலாகும். ஆகவே O=C=O என்ற அமைப்பு கார்பன்டை ஆக்சைடுவின் அமைப்பை முழுவதும் உணர்த்த முடியாது.

25—2 (d) கார்பன்மானுக்சைடுவின் உடனிசைவு

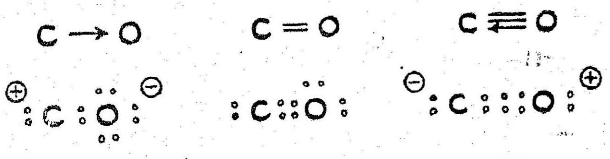
கார்பன் மானுக்சைடு அனேக வினைகளில் நைட்ரோசைல் $(NO)^+$ தொகுதியை ஒத்தது. உலோக கார்போனைல் சேர்மங்

களில், கார்போனைல் தொகுதியை நைட்ரோசைல் தொகுதி சுலபமாக பதிலீடு செய்கிறது. கார்பன் மானாக்சைடுவும் நைட்ரோசைல் தொகுதியும் ஐசாஸ்டியர்களாகும். நைட்ரோ சைல் தொகுதியின் அமைப்பு கீழ் வருமாறு :

$$: N : : : O^{\oplus}$$

COவில் கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்குமுள்ள இடைதூரம் 1.13°A ஆகவிருக்கிறது.

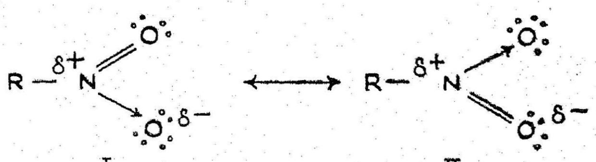
இருமும்மைப் பிணைப்பைக் காட்டுகிறது (ஒற்றை பிணைப்பின் இடைதூரம் 1. 43A° இரட்டைப் பிணைப்பின் இடைதூரம் 1. 22A°, மும்மைப் பிணைப்பின் இடைதூரம் 1. 13A°) மும்மைப் பிணைப்பாக விருந்தால் கீழேயுள்ள III அமைப்பின் படி முனைவு கொண்டு, இரு முனைத் திருப்புத் திறனின் மதிப்பு அதிகமாக விருக்கவேண்டும். அளந்து பார்த்ததில் கார்பன் மானாக்சைடு வின் இருமுனைத் திருப்புத் திறன் O. 1D ஆகவிருக்கிறது. ஆகையால் III அமைப்பு மாத்திரம் அதை உணர்த்த முடியாது. இரண்டாவது அமைப்பின்படி கணக்கிட்டதில் உடன் இசைவு ஆற்றல் 82 கி. காலரி/ மோல் இருப்பதாக தெரிய வந்தது. இக் காரணங்களால் கார்பன் மானாக்சைடு மூலக்கூறுவின் உள்ள மைப்பு கீழேயுள்ள மூன்று அமைப்புகள் உடன் இசைவு இனக் கலம்பாகும்.



I II III

25—2 (e) நைட்ரோ தொகுதியின் உடனிசைவு

நைட்ரோ தொகுதி கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள இரண்டு செல்லத்தக்க அமைப்புகளிலிருக்கலாம்.

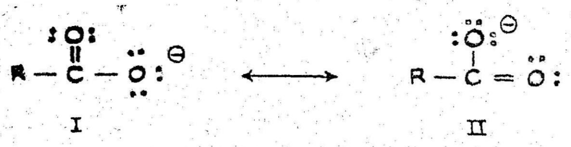


I II

ஒவ்வொரு அமைப்பிலும் ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பும், ஓர் ஒற்றைப் பிணைப்பும் இருப்பதாகத் தோன்றினாலும் நைட்ரஜனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்குமுள்ள இடை தூரம் ஒரே மாதிரியாக 1·21A° மதிப்பையுடையதாகவிருக்கிறது. இருவித N—O பிணைப்புகளில்லை. இரண்டு N—O பிணைப்பும் ஒரே மாதிரியானது. நைட்ரோ தொகுதியின் இரு முனைத்திருப்புத் திறம் அதிகமானது, சீர்மையுள்ளது. ஒரே திக்கில் திருப்பும் திறமுடையது. இப்பண்புகளிலிருந்து நைட்ரோ தொகுதியின் உள்ளமைப்பு மேலேயுள்ள I, II அமைப்புகளின் உடனிசைவு இனக் கலப்பாகும்.

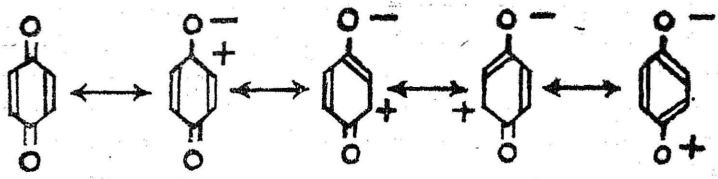
25—2 (f) கார்பாக்சில் தொகுதியின் உடனிசைவு

கரிம அமிலங்களின் ஹைட்ரஜன் நீங்கிய பிறகு எஞ்சியிருக்கும் கார்பாக்சில் தொகுதி உடனிசைவினால் நிலைத் தன்மையை பெறுகிறது. கார்பன் ஆக்சிஜன் இடை தூரம் 1. 3 A°, இது இரட்டைப் பிணைப்பின் தூரமான 1. 22A° க்கு அதிகமானது. ஒற்றை பிணைப்பு தூரமான 1. 43A°க்கு, குறைவானது இது உடனிசைவைக் காட்டுகிறது. இரண்டு கார்பன் ஆக்சிஜன் பிணைப்புகளும் ஒரே மாதிரியானது, ஒரே இடை தூரத்தை யுடையது. இரண்டு உடனிசைவுக்குள்ளான செல்லத் தக்க அமைப்புகள் கீழ் வருமாறு :

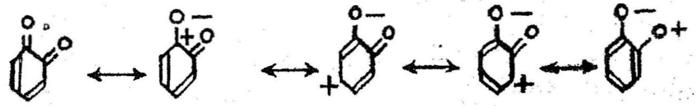


25-2. (g) குவினோன் உடனிசைவு

குவினோனில் முக்கியமானவை (a) P-பென்சோ குவினோன் (b) O-பென்சோ குவினோன். இரண்டிலும் பல வித உடனிசைவு அமைப்புகளிருக்கின்றன, இவைகளில் சில மின் சுமையுடையவை. இவ்வித உடனிசைவினால் தான் குவினனாய்டு (quinonoid) அமைப்பையுடைய இச் சேர்மங்கள் நிறமுடையவைகளாக விருக்கின்றன. P-குவினோன் மஞ்சள் நிறமானது. O-குவினோன் இளஞ் சிவப்பு நிறமானது.

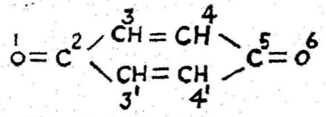


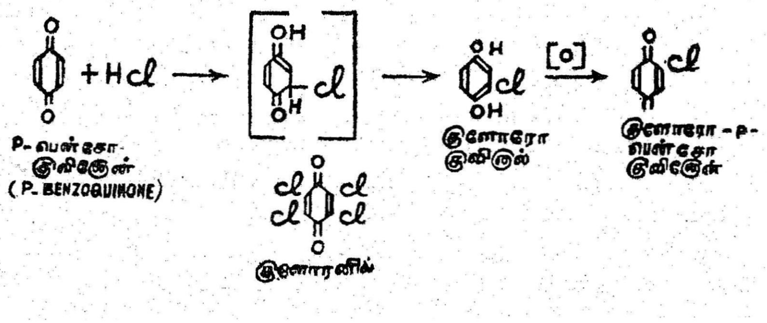
P-பென்சோ குவினோனின் உடனிசைவு அமைப்புகள்



O-பென்சோ குவினோனின் உடனிசைவு அமைப்பு

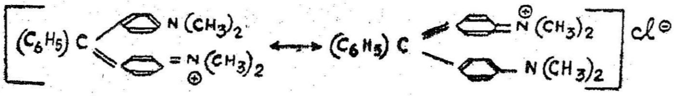
P-பென்சோகுவினோன் ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு சேர்மமான படியாலும், உடனிசைவு ஆற்றல் 5 கி. காலரிக்கு சமமான படியாலும், புரோமினுடன் 3, 4-டை புரோமோ வழிப் பொருளை கொடுக்கிறது. மேலும் புரோமினை சேர்த்தால் 3[1], 4[1]- இடங்களிலும் கூட்டு சேருகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் 1, 4-கூட்டு சேர்மத்தைக் கொடுத்து பிறகு குளோரோ குவினாலாக மாறுகிறது. இதை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் குளோரோ-P-பென்சோ குவினோன் விளைகிறது. இவ்வினையை திருப்பித் திருப்பி செய்து கடைசியாக குளோரனில் (chloranil) சேர்மத்தைப் பெறலாம்.





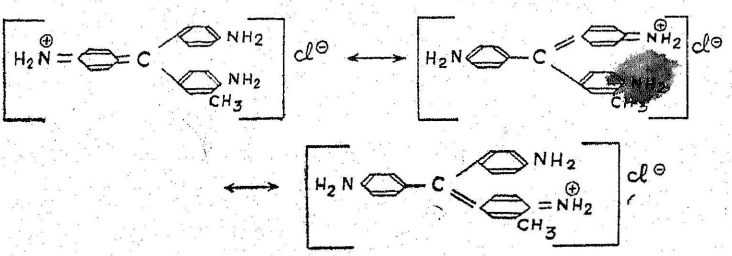
25-2. (h) டிரை ஃபீனைல் மீத்தேன் சாயங்கள்

(i) மாலக்கைட் பச்சை (malachite green) என்ற சேர்மம் ஒரு டை அமீனோ டிரைஃபினைல் மீத்தேன் சாயமாகும். சாயத்தை காரக் கரைசலுடன் வினை புரியச் செய்தால் உடனிசைவு மறைகிறது. அமிலக் கரைசலில் உடனிசைவு காணப் படுகிறது.



மூலக்கூறுவின் நுனியிலுள்ள அணுவின் மேல், உடனிசை வினால் மின் சுமையிருப்பின், உறிஞ்சும் ஒளியின் அலை நீளம் அதிகமாகவிருக்கும். நிறம் ஆழமானதாக விருக்கும்.

(ii) மற்றொரு டிரை ஃபினைல் மீத்தேன் சாயம் ரோசனிலீன் (rosaniline). இது மூன்று செல்லத்தக்க அமைப்புகளின் உடனி சைவுக் கலப்பாகும். மாலக்கைட் பச்சையைப் போல் இதிலும் குவினனாய்டு அமைப்பு உண்டு.



வினாக்கள்

1. எலெக்ட்ரான் வினைவுகளில் முக்கியமானவை யாவை? எலெக்ட்ரான் தூண்டல் வினைவை விளக்குக.

2. கார்பனேட்டு தொகுதியிலும் நைட்ரோ தொகுதியிலும் உள்ள உடனிசைவு வினைவை விவரி. குவினோனின் பண்பினை உடனிசைவின் அடிப்படையில் விளக்குக.

3. எலெக்ட்ரான் நகர் வினைவு என்றால் என்ன? அதற்கும் இயங்கு சம நிலை வினைவுக்குமுள்ள வேறுபாடு யாது?

4. உடனிசைவு அடிப்படையில் கீழ்க்கண்டவைகளின் அமைப்பை விளக்குக.

(a) பென்சீன் (b) கார்பன்-டை-ஆக்சைடு (c) கார்பாக் சிலேட்டு தொகுதி (d) டிரை ஃபினைல் மீத்தேன் சாயங்கள் (e) கார்பன் மானாக்சைடு.

26. முக்கிய வினைகளின் வழிமுறை

(Mechanism of important reactions)

26-1. *கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளும்* (substitution Nucleophilic S_n- reaction) *நீக்கம் வினைகளும்* [Elimination (E) reactions].

கருகவர் பதிலீட்டு வினைகளிலும் நீக்கம் வினைகளிலு ஒற்றை மூலக்கூறு வினைகளும் இரு மூலக்கூறு வினைகளும் உண்டு. ஒற்றை மூலக்கூறு வினைகளை முறையே $S_N 1$, E_1 வினைகளென்றும் ; இரட்டை மூலக்கூறு வினைகளை முறையே $S_N 2$, E_2 வினைகளென்றும் கூறுவதுண்டு. பதிலீட்டு வினை நடக்கும் பொழுதெல்லாம் நீக்கம் வினை நடை பெறுகிறது.

26-1. (a) S_N [illegible]னைகள்

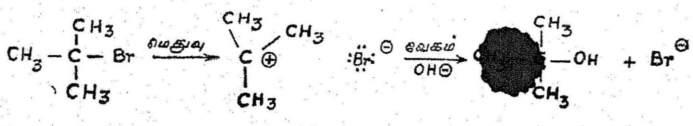
S-என்பது பதிலீடையும் N- என்பது கருகவர் தன்மையையும் 1-என்பது ஒற்றை மூலக்கூறு வினையையும் குறிக்கிறது.

அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு, சோடியம் சயனைடு, சோடியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடு அமோனியா முதலியவைகளின் கரைசலுடன் வினை புரிந்து முறையே ROH_3·RCN,RSH. $RNH,^{\oplus}$ முதலிய சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. இவ்வினைகளில் ஹாலஜன் அயனியானது அதை விட வீரியமுள்ள கருகவர் அயனிகளான, $OH^{\ominus}$ $CN^{\ominus}$, $SH^{\ominus}$ முதலியவைகளாலும் மின் சுமையற்ற NH_3 மூலக் கூறுவாலும் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது.

$$R-X + :\ddot{\underset{..}{O}}:H^{\ominus} \longrightarrow ROH + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^{\ominus}$$

X- ஹாலஜன்

S_N1 வினையில் RX சேர்மம் முதலில் கார்போனியம் அயனியைத் தருகிறது. இக் கார்போனியம் அயனி பிறகு கருகவர் கரணியுடன் வினை புரிந்து கூட்டு சேருகிறது. மூவிணை கார்போனியம் அயனி ஈரிணை கார்போனியம் அயனியை விட நிலைத்தன்மையுள்ளது. ஈரிணை கார்போனியம் அயனி ஓரிணை கார்போனியம் அயனியை விட நிலைத்தன்மையுள்ளது. ஆகையால் மூவிணை கார்போனியம் அயனியே சுலபமாய் தோன்றக் கூடியது. கார்போனியம் அயனியில் மூன்று பிணைப்புகளே இருக்கின்றன. இவை sp^2 இனக் கலப்பு ஆர்பிட்டல்களால் ஆனவை, ஒரே தளத்திலிருக்கும் பிணைப்புகளான படியால் இடைக்கோணம் 120°. டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பிலுள்ளதை விட (109°) அதிக இடை கோணமிருப்பதால் பெரிய தொகுதிகள் சுலபமாக கார்போனியம் அயனியில் இடம் பெறலாம். இடமெல்லாம் அடைப்பதற்காக நான்கு பிணைப்புகளில் ஒரு பிணைப்பை நீக்கி கார்போனியம் அயனியைப் பெற எத்தனிக்கிறது. இவ்விரு காரணங்களாலும் மூவிணை ஹாலைடுகள் கருகவர் தொகுதிகளுடன் வினை புரிவது S_N1 வழி முறையால் ஏற்படுகிறது. கார்போனியம் அயனியின் தோற்றம் மூவிணை ஹாலைடுவின் அடர்வை மாத்திரமே பொருத்தது. ஆகையால் இது ஒரு ஒற்றை மூலக்கூறு வினை.



மூவிணை பியூட்டைல் புரோமைடு   கார்போனியம் அயனி

சில்வர் அயனியை இவ்வினையில் வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுத்தலாம். ஏனெனில் அது புரோமைடு அயனியை தன்னிடையே சுலபமாக இழுத்து அயனியாக்குகிறது. கார்போனியம் அயனிவேகமாக தோன்றுகிறது.

26—1 (b) — E_1 வினைகள்

Sn1 வினை நடக்கும் பொழுதெல்லாம் E1 வினை நடைபெறுகிறது. வெப்ப நிலை அதிகரித்தால் E_1 வினை நடைபெறுகிறது. இவ்வினையும் கார்போனியம் அயனியின் வழியாகவே நடைபெறுகிறது. கார்போனியம் அயனியிலிருந்து ஒரு புரோட்டான் நீக்கப்படுவது E1 வினையாகும் குறை இணைப்பால் (hyper conjugation) ஒலி.'.பின் நிலைத் தன்மை பெற்று E, வினையில் வினைகிறது.

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}Cl \xrightarrow[\text{கரைசல் 65°C}]{\text{எத்தினல் நீர்}} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}\oplus + Cl^{\ominus} \xrightarrow{\text{விரைவு}} CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH_3 + HCl$$

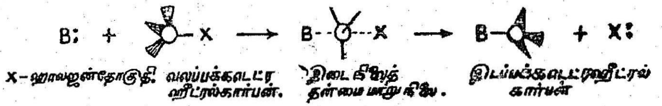
மூவிணை பியூட்டைல் குளோரைடு — மெதுவு — கார்போனியம் அயனி — ஐசோ பியூட்டிலீன்

இவ்வினைக்கு வீரிய காரம் தேவை. ஏனெனில் புரொட்டான் நீக்கப்பட வேண்டும். சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் எத்தனல் கரைசலில் அயனியாதல் திறன் குறைவாதலால் ஒலி∴பின் சுலபமாக விளைகிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீர்க்கரைசல் ஒலிஃபினை அதிக அளவில் கொடுப்பதில்லை. அல்க்கீனின் தோற்ற வினை வேகம் கார்போனியம் அயனியின் தோற்ற வேகத்தைப் பொருத்தது, கார்போனியம் அயனியின் தோற்றவேகம் அல்க்கைல் ஹாலைடுவின் அடர்வை மாத்திரமே பொருத்தது. Sn1 வினையைப் போல் E1 வினையிலும் மூவிணை கார்பன் சேர்மம் சுலபமாக ஒலிஃபினைத் தருகிறது. இதன் சதவிகிதத்தை 100 என்று வைத்துக் கொண்டால் ஈரிணை சேர்மம் 79 சதவிகிதமும், ஓரிணை சேர்மம் ஒரு சதவிகிதமும் ஒலிஃபினைத் தருவதாக் கொள்ளலாம்.

ஆகையால் E_1 வினையை அதிகரித்து S_n1 வினையை குறைக்க வேண்டுமானல் வெப்ப நிலையை அதிகரிப்பதும், கரைப்பானை மாற்றுவதுமே வழியாகும்.

26...1 (c) Sn^2 வினைகள்

பின் சேர்க்கையான 2 இவ்வினைகள் இருமூலக்கூறு வினைகள் என்பதைக் காட்டுகிறது. அதாவது வினைவேகம் கருகவர் கரணியின் அடர்வையும், எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தின் அடர்வையும், சார்ந்தது.



இடை நிலை தன்மை மாறுநிலை ஒரு கிளர்வுற்ற இடைநிலை (activated complex) யாகும். B: என்ற லூயி காரம் எதிர்மின் அயனியாகவிருக்கலாம். அமோனியா போன்ற நடுநிலை மூலக்கூறுவாகவுமிருக்கலாம். இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலை (Transition state) யில் கார்பனுக்கும் B-க்கும் புதுப்பிணைப்பு தோற்றமும், கார்பனுக்கும் X க்குமுள்ள பழைய பிணைப்பின் முறிவும் ஏற்படுகிறது. B என்ற கருகவர் தொகுதி பின்பக்கமிருந்து அதாவது X-என்ற ஹாலஜன் தொகுதியிருக்கும் திக்குக்கு எதிர் திக்கிலிருந்து சேர்மத்தை தாக்குகிறது. இவ்வினையின் பொழுது நடு கார்பனுடன் இணைந்திருக்கும் மற்ற மூன்று தொகுதிகளும் தலைகீழ் உருவமைப்பை (Inversion of configuration) மேலே சமன்பாட்டில் காட்டியுள்ளபடி அடைகின்றன. காற்றில் தலை கீழாகும் குடையைப் போன்றது இவ்வுருவமாற்றம்.

இடைநிலை தன்மை மாறுநிலையில் நடு கார்பனைச் சுற்றி ஐந்து தொகுதிகள் ஒரே சமயத்தில் உள. இடநெருக்கம் ஏற்பட்டு பெரிய தொகுதிகளுக்கு கொள்ளிட விளைவு (steric effect) ஞல் தடை தோன்றுகிறது. ஆகையால் பெரிய தொகுதிகளையுடைய மூவிணை சேர்மங்கள் Sn^2 வினையை கொடுப்பதில்லை. ஓரிணை சேர்மங்களில் இத்தொகுதிகள் ஹைட்ரஜன் அணுவானபடியில் இடநெருக்கம் ஏற்படுவதில்லை. சுலபமாக Sn^2 வினையை ஓரிணை சேர்மங்கள் கொடுக்க முடிகிறது. இரண்டாவது காரணம் எலெக்ட்ரான் விளைவாலானது. நடுகார்பன் நேர்மின் முனைவு கொண்டது. ஹாலஜன் தொகுதி எதிர்மின் முனைவு கொண்டது $\left(\overset{\delta+}{C} - \overset{\delta-}{Cl}\right)$ கார்பனின் நேர்மின் முனைவு அதிகமானுல் தாக்கும் கருகவர் தொகுதியான ஹைட்ராக்சைடு அயனி போன்றதை விரைவில் தீவிரமாக தன்னிடையே இழுத்து வினையைக் கொடுக்கும். மூவிணை பியூட்டைல் குளோரைடு போன்ற சேர்மங்களில் மெத்தில் தொகுதி எலெக்ட்ரானை எதிர்த்துத் தள்ளும் தொகுதியான படியால் நடுகார்பனின் நேர்மின் முனைவு குறைந்து விடுகிறது. ஓரிணை பியூட்டைல் குளோரைடுவில் இக்குறைவு அதிகமில்லை. ஆகையால் ஓரிணை சேர்மங்களே Sn^2 வினையை கொடுக்கின்றன. ஈரிணை சேர்மங்கள், கரைப்பானுக்கும், வெப்ப நிலைக்கும், மற்ற சூழ்நிலைக்கும் தக்கவாறு $Sn1$ வினை அல்லது Sn^2 வினையைக் கொடுக்கிறது. மூவிணை சேர்மங்கள் Sn_2 வினையை கொடுப்பது அரிது.

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Cl + OH^{\ominus} \xrightarrow[S_N2\ \text{வினை}]{\text{முக்கியமாக}} CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH + Cl^{\ominus}$$

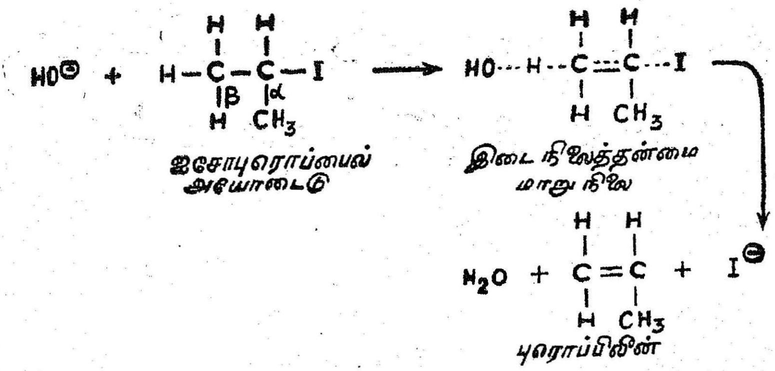
$$C_2H_5Br + C_2H_5\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus} \xrightarrow[S_N2\ \text{வினை}]{} C_2H_5OC_2H_5 + Br^{\ominus}$$

26—1(d) E_2 வினைகள்

அல்க்கைல் ஹாலைடு $OH^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $C_2H_5O^{\ominus}$ போன்ற கருகவர் கரணிகளுடன் வினைபுரியும் பொழுது ஹாலஜனை பதிலீடு செய்வதுடன் நிற்காமல், அவைகளின் காரத் தன்மையால் சேர்மத்திலுள்ள புரோட்டானை தன்னுடன் சேர்த்துக் கொள்ளவும் எத்தனிக்கின்றன. β- இடத்திலுள்ள ஹைட்ரஜனே இவ்வினையில், நீக்கப்படுகிறது. இவ்வினையில் Sn^2 வினையைப் போன்று இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலை ஏற்படுகிறது. E_2 வினையும் Sn^2 வினையும் ஒரே சமயத்தில் நடைபெறுகிறது. வெப்பநிலை, கரைப்பான், ஈடுபடும் சேர்மம் இம் மூன்றிற்கும் தக்கவாறு E_2 வினையாவது Sn^2 வினையாவது அதிகமாக நடைபெறுகிறது. வினைபுரியும் காரத்தின் அடர்வு அதிகமானாலும், வெப்பநிலை அதிகமானாலும், மூவிணை சேர்மங்களும் E_2 வினையைக் கொடுக்கின்றன,

கீழே ஹைட்ராக்சைடு அயனிக்கும் ஐசோ புரொப்பைல் அயோடைடுவுக்குமுள்ள E_2 வினை கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் நான்கு பிணைப்புகள் ஈடுபட்டிருக்கின்றன. இரண்டு பிணைப்புகள் தோன்றுகின்றன. இரண்டு பிணைப்புகள் முறிகின்றன. தோன்றும் பிணைப்புகள் : (i) β-ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கும் தாக்கும் OH அயனிக்குமிடையே ஏற்பட்டு நீர் விளைவது (ii) α-கார்பன் அணுவுக்கும் β-கார்பன் அணுவுக்குமிடையே இரட்டைப் பிணைப்பின் π-பிணைப்பு தோன்றுவது, முறியும் பிணைப்புகள் (i) நீக்கப்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கு கார்பன் அணுவுக்கும் இடையேயுள்ள பிணைப்பு.

இந்த நான்கு பிணைப்பு மாற்றங்களும் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் ஏற்படுகிறது. இவை புள்ளிக் கோடுகளால் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன.



இடைநிலை சேர்மத் தோற்றத்தின் வினைவேகம் ஹைட்ராக்சைடு அயனி அடர்வையும் ஐசோ புரொப்பைல் அயோடைடுவின் அடர்வையும் சார்ந்ததாகையால் இவ்வினை இரு மூலக்கூறு வினையாகும்.

ஓரிணை சேர்மமான *n*-பியூட்டைல் குளோரைடு ஹைட்ராக்சைடு அயனியுடன் வினைபுரிந்து *n*-பியூட்டைல் ஆல்கஹாலையும் குளோரைடு அயனியையும் விளைவிக்கிறது, 1-பியூட்டீன் மிகச் சிறிய அளவிலே தோன்றுகிறது. அதாவது Sn^2 வினை அதிக அளவில் நடைபெறுகிறது. E_2 வினை அதிக அளவில் நடைபெறவில்லை. மூவிணை பியூட்டைல் குளோரைடு ஹைட்ராக்சைடு அயனியுடன் வினைபுரிந்து E_2 வினை வழியாக ஐசோபியூட்டிலீன், நீர், குளோரைடு அயனி இம்மூன்றையும் விளைவிக்கிறது. Sn_2 வினை நடைபெறுவதற்கு ஹைட்ராக்சைடு அயனி குளோரைடு அயனிக்கு எதிர் திக்கில் வந்து தாக்கவேண்டும். அப்போழுது மூன்று மெத்தில் தொகுதிகளிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இடைப்படுகின்றன. இவைகளிலொன்று சுலபமாக ஹைட்ராக்சைடு அயனியுடன் சேர்ந்து நீரைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால் Sn^2 வினை நடைபெறாது. E_2 வினையே நடைபெறுகிறது.

26·2. எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகள் (Electrophilic substitution)

அரோமேட்டிக் வளையத்தின் பதிலீட்டு வினை, புரோமின், சூடான அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலம், நைட்ரிக் அமிலம், முதலியவைகளால் நடைபெறுகிறது. இவை வீரியமுள்ள ஆக்சிஜனேற்றும் கரணிகள். இம் மாதிரி வினைகளால் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகள் நடைபெறுகின்றன. இது இரு மூலக்

கூறு வினையாகும். இடை நிலைத் தன்மை மாறு நிலை வழியாக நடைபெறுகிறது. (பென்சீனின் கீழ் பார்க்க)

26-3. *இயங்கு சமநிலைகள்* (Tautomerism)

முக்கிய இயங்கு சம நிலைகளாவன (a) கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை (b) அமிடோ-இமிடோ இயங்கு சமநிலை (c) லாக்டம்-லாக்டிம் இயங்கு சமநிலை (d) குவினோன் ஆக்சைம் இயங்கு சமநிலை.

ஒரு சேர்மத்தின் இரண்டு ஐசோமர்கள் ஒன்றுக்குள் ஒன்று சுலபமாக மாறும் தன்மை உடையதாக விருப்பதற்கு இயங்கு சமநிலை எனப் பெயர். இயங்கு சம நிலையிலிருக்கும் ஐசோமர்களை டாட்டோமர்கள் அல்லது டாட்ரோமிரைடுகள் என்று கூறுவர். ஒவ்வொரு டாட்டோமருக்கும் உள் ஆற்றல் என்று ஒன்றுண்டு. டாட்டோமிரைடுகளின் உள் ஆற்றல்களில் வேறுபாடு இல்லாவிடில் வெகு சுலபமாக ஒன்றுக்குள் ஒன்று மாறுகிறது. இவ்வியங்கு சம நிலை திட நிலையில் ஏற்படுவதில்லை. மற்ற நிலைகளில் ஏற்படுகிறது. இயங்கு சமநிலை இரு விதமாக ஏற்படலாம், (i) ஹைட்ரஜன் அயனி மூலக்கூறுவின் ஒரு இடத்திலிருந்து மற்றொரு இடத்திற்கு மாறுவது. இதை புரொட்டோடிரொபி (prototropy) என்பர். (ii) எதிர்மின் அயனியான $OH^{\ominus}$ அல்லது $Cl^{\ominus}$ மூலக்கூறுவில் இட மாறுவதால் ஏற்படும் இயங்கு சமநிலை. இதை நேர்] அயனி மாற்றம் (anicnotropy) என்பர்.

26-3. (a) *கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை* (Keto-enol tautomerism)

(i) *அசெட்டோன்*

அசெட்டோன் உலர்த்தப் பட்ட நிலையிலும் சோடியத்துடன் வினை புரிந்து ஹைட்ரஜனைத் தருகிறது. இதிலிருந்துOH தொகுதி இருக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. ஃபினைல் ஹைட்ரசீனுடன் வினை புரிந்து ஃபினைல் ஹைட்ரசோனையும் செமி கார்பசைடுவுடன் வினை புரிந்து செமி கார்பசோனையும் தருவதால் கார்போனைல் தொகுதி இருப்பது புலனாகிறது, இதிலிருந்து அசெட்டோனுக்கு கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை உண்டெனத் தெரிகிறது.

$$CH_3CO\,CH_3 \rightleftharpoons CH_3\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

கீட்டோ வடிவம் — ஈனால் வடிவம்

(ii) *அசெட்டால்டிஹைடு*

குளோரால் (CCl_3 CHO) என்ற சேர்மத்தை குளோரினையும் அசெட்டால்டிஹைடுவையும் வினை புரியச்செய்து பெறலாம். இது அசெட்டால்டிஹைடு ஈனால் வடிவத்திலிருந்தாலே சாத்தியமாகும். கார்போனல் தொகுதி இருப்பதற்கான சான்றுகளை அது ஃபினைல் ஹைட்ரசோனையும், செமி கார்பசோனையும் கொடுப்பதிலிருந்து அறிந்து கொள்ளலாம்.

அசெட்டால்டிஹைடுவிலிருந்து குளோரால்

(a) $CH_3\,CHO \rightleftharpoons CH_2=CH(OH)$

ஆல்டிஹைடு வடிவம் — ஈனால் வடிவம்

இதுவே அசெட்டால்டிஹைடுவின் இயங்கு சமநிலை. குளோரின் ஈனாலுடன் வினை புரிகிறது.

$$CH_2 = CH(OH) + Cl_2 \xrightarrow[\text{கூட்டு வினை}]{} CH_2Cl-CH(OH)Cl \xrightarrow{-HCl} CH_2ClCHO$$

(b) $CH_2ClCHO \rightleftharpoons CHCl=CH(OH)$

ஆல்டிஹைடு — இயங்கு சமநிலை — ஈனால்

குளோரின் ஈனாலுடன் கூட்டு வினையில் ஈடுபடுகிறது.

$$CHCl=CHOH + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2-CH(OH)Cl \xrightarrow{-HCl} CHCl_2\cdot CHO$$

(c) $CHCl_2CHO \rightleftharpoons CCl_2=CH(OH)$

ஆல்டிஹைடு — ஈனால்

குளோரினுடன் ஈனால் மறுபடியும் கூட்டு வினையில் ஈடுபடுகிறது.

$$CCl_2=CH(OH)+Cl_2 \longrightarrow CCl_3CH(OH)Cl \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{குளோரால்}}{CCl_3\cdot CHO}$$

(iii) *எத்தில் அசெட்டோ-அசெட்டேட்டு*

எத்தில் அசெட்டோ.அசெட்டேட்டு ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் கருஞ்சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

சோடியத்துடன் வினை புரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது புரோமினுடன் வினை புரிந்து புரோமினை எடுத்துக் கொள்ளுகிறது. இவ்வினைகள் சேர்மத்திலுள்ள OH தொகுதியைக் காட்டுகின்றன.

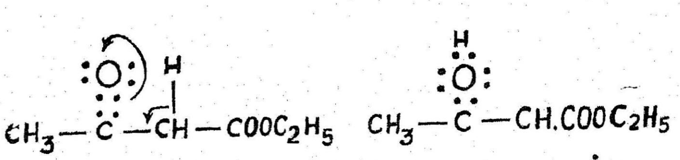
ஹைட்ரஜன் சயனைடுவுடன் வினை புரிந்து சயன் ஹைட்ரினைக் கொடுக்கிறது. ஃபினைல் ஹைட்ரசைனுடன் வினைபுரிந்து ஃபினைல் ஹைட்ரசோனைத் தருகிறது. இவ்வினைகள் சேர்மந்திலுள்ள கீட்டோ தொகுதியைக் காட்டுகின்றன.

இயங்கு சம நிலையை கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$CH_2CO{\cdot}CH_2{\cdot}COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}{=}CH{\cdot}COOC_2H_5$$

கீட்டோ வடிவம் ஈனூல் வடிவம்

கார்போனைல் தொகுதி (CO) ஒரு எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதியாகும். அது தன்னை நோக்கி எலெக்ட்ரானை இழுக்கிறது. -CO தொகுதியிலுள்ள ஆக்சிஜனின் ஒரு பக்கத்தில் உள்ள காலி இடத்தை நோக்கி இரட்டைப் பிணைப்பிலிருந்து இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் செல்லுகின்றன. அடுத்துள்ள மெத்திலீன் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருந்த இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இரு கார்பனுக்கும் நடுவில் வந்து இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொடுக்கிறது. அதே சமயத்தில் ஹைட்ரஜன் அணு மும்மை புரொட்டோடிரபியால் ஆக்சிஜனை அடைந்து ஈனூலைக் கொடுக்கிறது, ஹைட்ரஜன் அணு முதல் அணுவிலிருந்து மூன்றுவது அணுவுக்கு மாறுவதை மும்மை புரொட்டோடிரபி (triad-prototrophy) என்பர்.



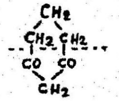
கீட்டோ வடிவம் ஈனூல் வடிவம்

எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேடு சேர்மத்தில் ஈனூல் வடிவம் 7·7% இருக்கிறது. மெத்தில் தொகுதிக்கு பதில் பீனைல் ($-C_6H_5$) தொகுதியை புகுத்தினால் புரொட்டோடிரபி சுலபமாக நடைபெறுகிறது. ஏனெனில் ஃபினைல் தொகுதி எலெக்ட்ரான்

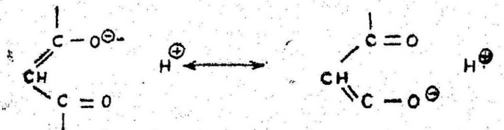
கவர் தொகுதியாகவிருப்பதால் எலெக்ட்ரான் நகர்வு இடப் பக்கம் நோக்கி துரிதமாக நடைபெறுகிறது. எத்தில் பென் சாயில் அசெட்டேட்டுவில், $C_6H_5CO{\cdot}CH_2COOC_2H_5$, ஈனுல் வடிவம் 32% வரையிலிருக்கிறது.

(iv) *வளையடை கீட்டோன்களில் இயங்கு சமநிலை*

சங்கிலித்தொடர் சேர்மமான டை அசெட்டைல், CH_3CO $COCH_3$, கீட்டோ வடுவத்தில் மாத்திரமே காணப்படுகிறது. ஈனுல் வடிவத்தையே கொடுப்பதில்லை. ஆனுல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் 1,2-டையோன் கீட்டோ வடிவத்திலும். ஈனுல் வடிவத்திலும் காணப்படுகிறது. சைக்ளோ ஹெக்சேன் 1, 3-டையோன் கீடோ-ஈனுல் இயங்கு சம நிலையை கொடுப்பதுடன் பெரும்பாலும் ஈனுல் வடிவிலேயே இருப்பதாக ஈ. ஜி. மிக் என்பவர் கண்டுபிடித்தார். இரண்டு கார்போனுல் தொகுதிக்கு நடுவிலிருக்கும் ஊக்கமுள்ள மெத்திலீன் தொகுதி (reactive methylene group) தனது ஹைட்ரஜன் அணுவின் இடமாற்றந் தால் வீரியமுள்ள ஈனுலை கொடுக்கிறது. இந்த ஈனுல் கார்பாக் சிலிக் அமிலத்தைப் போன்ற அயனியாதல் மாறிலியை உடையது. அதன் pK_a மதிப்பு 5·89 ஆகும். ஊக்கமுள்ள மெத்திலீன் தொகுதியின் உடனிசைவு இனக்கலப்புப் பகுதி மாத்திரம் தனியாக கீழே எடுத்துக் காட்டப்பட்டிருக்கிறது.



சைக்ளோஹெக்சேன் 1,3-டையோன்



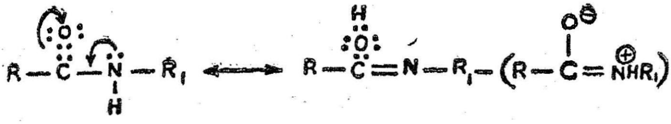
உடனிசைவு இனக்கலப்புப்பகுதி

26-3. (b) *அமிடோ-இமிடோ இயங்குசமநிலை* (Amido-imido Tautomerism)

இமிடோ வடிவத்தை இமினே வடிவமென்றும் கூறலாம். இதுவும் ஒரு மும்மை புரோட்டாடிரபியே. இமிடோ வடிவம் ஈனுல் வடிவம் போன்று OH தொகுதியையுடையது. அமிடோ வடிவத்தில் ஹைட்ராஜன் அணு நைட்ரஜன் அணுவுடன் பிணைக் கப்பட்டிருக்கிறது. இமிடோ வடிவத்தில் ஹைட்ரஜன் அணு ஆக்சிஜன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது.

$$R-CO-NHR_1 \rightleftharpoons R-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}=NR_1$$

அமிடோவடிவம் — இமிடோவடிவம்



அசெட்டமைடுவின் புறச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலை (Infrared absorption spectra) அமிடோ வடிவம் ஒன்றுதான் இருப்பதாகக் காட்டுகிறது. (i) பென்சமைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலின் நிறமாலை இமிடோ வடிவமும், அமிடோ வடிவமும், உண்டென்பதைக் காட்டுகிறது. (ii) அசெட்டமைடு சோடியத்துடன் வினை புரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுவதால் இமிடோ வடிவம் இருப்பதை புறக்கணிக்க முடியாது.

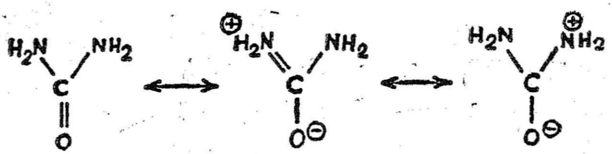
$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=NH + Na \longrightarrow CH_3-\overset{ONa}{\overset{|}{C}}=NH + H$$

அசெட்டமைடு இமிடோ வடிவம்

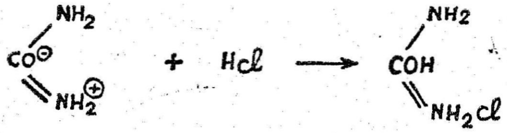
(iii) பென்சமைடு (Benzamide) வெள்ளி ஆக்சைடுவுடன் முதலில் வினை புரிந்துக் கிடைத்த வினை பொருளை எத்தில் அயோடைடுவுடன் வினை புரியச் செய்ததில் இமிடோ சேர்மம் கிடைக்கிறது.

$$(C_6H_5-\underset{OH}{\underset{|}{C}}=NC_2H_5)$$

(iv) யூரியாவில் இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களும் கார்பனுடன் ஒரே மாதிரியாக பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. கார்பன் நைட்ரஜன் இடை தூரம் 1·37A° இது ஒற்றை பிணைப்பு நீளமான 1·47A°க்கு குறைவு. இரட்டைப் பிணைப்பு நீளத்திற்கு சற்று அதிகம். ஆகையால் உடனிசைவு இருக்கிறதென்பது தெளிவாகிறது. எதிர் மின் சுமையுள்ள ஆக்சிஜன் ஒரு புரோட்டா



னுடன் சேர்ந்து உப்புவைத் தருகிறது. யூரியா ஹைட்ரோ குளோரைடு விளைவதற்கு இமிடோ வடிவமே காரணம். அமிடோக்கள் வீரிய கனிம அமிலத்துடன் வினை புரிந்து நிலையான உப்புக்களை கொடுப்பதில்லை.



யூரியா இமிடோ வடிவம்   யூரியா ஹைட்ரோ குளோரைடு

மேலே கூறப்பட்ட நான்கு காரணங்களிலிருந்து இமிடோ வடிவம் உண்டென்பது உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

26-3. (c) *லாக்டம்-லாக்டிம் இயங்குசமநிலை* (Lactam-Lactim Tautomerism)

(i) ஐசாட்டின் (Isatin) சேர்மமும், γ-அமினோ அமிலங்களும், δ-அமினோ அமிலங்களும் லாக்டம்-லாக்டிம் இயங்கு சமநிலையைக் கொடுக்கின்றன. இது அமிடோ-இமிடோ இயங்கு சமநிலைக்கு ஒப்பானது.

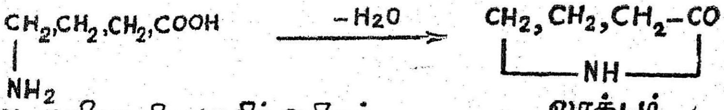
(i) ஐசாட்டின் லாக்டம்-லாக்டிம் இயங்கு சம நிலையில் கீழ்க்கண்டவாறு உள்ளது. இதை கீழ்க்கண்ட வினைகள் சரிவர உணர்த்துகின்றன.

லாக்டம் வடிவம்   லாக்டிம் வடிவம்

காரக்கரைசலில் கரைந்து உலோக வினை பொருளைக் கொடுக்கிறது. பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினை புரிந்து குளோரைடைக் கொடுக்கிறது. சில்வர் உப்புவை மெத்தில் அயோடைடுவுடன் சூடுபடுத்திக் கிடைத்த மெத்தில் ஐசாடடினை உட்கவர் நிறமாலையால் சோதித்ததில் மெத்தில் தொகுதி ஆக்சிஜனுடன் பிணைந்திருப்பது தெரிய வந்தது. இவ் வினைகள் யாவும் லாக்டிம் வடிவத்தை உறுதிப்படுத்துகின்றன.

ஃபினைல் ஹைட்ரசைன், ஹைட்ராக்சில் அமீன், சோடியம் பைசல்ஃபைட்டு போன்ற வினை பொருள்களுடன் வினைபுரிந்து முறையே ஃபினைல் ஹைட்ரசோன், ஆக்சைம், பைசல்ஃபைட்டு சேர்மம் முதலியவைகளைக் கொடுக்கிறது. அசெட்டிக் நீரிலி யுடன் வினை புரிந்து அசெட்டைல் வழிப் பொருளைக் கொடுக் கிறது. சோடியம் உப்புவை மெத்தில் அயோடைடுவுடன் சூடு படுத்தினால் N-மெத்தில் வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது ஐசாட்டின் படிகத்தை X-கதிர் ஆய்வுக்கு உட்படுத்திப் பார்த் ததில் லாக்ட்டம் வடிவமே பெரும்பாலும் இருப்பதாக தெரிய வந்தது. இவ்வினைகள் யாவும் லாக்டம் வடிவத்தை உறுதிப் படுத்துகின்றன.

(ii) γ-அமினோ பியூட்டிரிக் அமிலத்தை சூடுபடுத்தினால் γ-பியூட்டிரோலாக்டம் கிடைக்கிறது. இது லாக்டம்-லாக்டிம் இயங்கு சமநிலையில் உள்ளது.



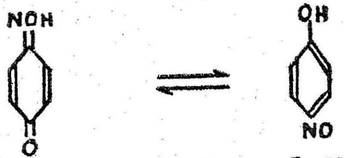
γ– அமினோ பியூட்டிரிக் அமிலம்   லாக்டம்

லாக்டம்   லாக்டிம்

263. (d) குவினோன் ஆக்சைமின் இயங்குசமநிலை (Quinone oxime Tautomerisom)

குவினோன் மானாக்சைம், P-நைட்ரசோஃபீனாலுடன் இயங்கு சமநிலையிலிருக்கிறது. இது ஒரு புரோட்டோடிரபி.

ஹைட்ரஜன் அணு பென்சீன் வளையத்தின் முதலிடத்திலுள்ள ஒரு தொகுதியிலிருந்து, நான்காவது இடத்திலுள்ள வேறொரு தொகுதிக்கு இடம் மாறுகிறது. பென்சீன் வளையமும் குவினாய்டு வளையமாக அப்போழுதே மாற்றமடைகிறது. இயங்கு சமநிலை கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.

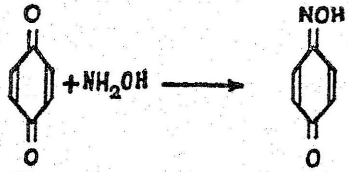


குவினோன் மானோக்சைம். — P-நைட்ரோசோ ஃபீனால்

இரண்டு டாட்டோமர்களையும் வெவ்வேறு முறையால் தயாரிக்கலாம்.

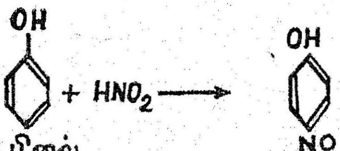
தயாரிப்பு

(i) குவினோனை ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினை புரியச் செய்தால் குவினோன் மானோக்சைம் கிடைக்கிறது.



குவினோன் — குவினோன் மானோக்சைம்

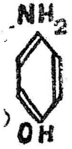
(ii) ஃபீனாலை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் P-நைட்ரோசோ ஃபீனால் கிடைக்கிறது.



ஃபீனால் — P-நைட்ரோசோ ஃபீனால்

வினைகள்

(i) இரண்டு சேர்மங்களும் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தால் P-அமினோ ஃபீனாலைத் தருகின்றன.

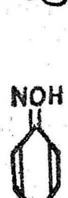


P-அமினோ ஃபீனால்

(ii) இரண்டு சேர்மங்களும் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் P-நைட்ரோ ஃபீனால் சேர்மத்தையே கொடுக்கின்றன.

P-நைட்ரோ ஃபீனால்

(iii) இரண்டு சேர்மங்களையும் ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினை புரியச் செய்தால் குவினோன் டை ஆக்சைம் கிடைக்கிறது.



குவினோன் டை ஆக்சைம்

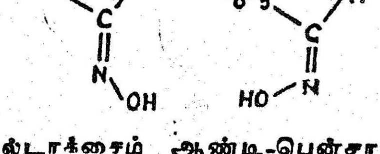
(iv) P-நைட்ரோசோ ஃபீனாலை சுடு நீரிலிருந்து படிகமாக்கி படியச் செய்தால் வெளிர் மஞ்சள் ஊசிப் படிகங்கள்

படிகின்றன. குவினோன் மாநுக்சைமின் படிகமெனத் தெரிகிறது. ஈதர் கரைசலிலிருந்து படிய வைத்தால் பழுப்பு நிறமான செதில்களாக படிகிறது. இது P-நைட்ரோ ஃபீனல் படிகமாகும்.

26—4— ஆக்சைமும் சின் — ஆன்டிவடிவ ஐசோமெரிசமும்

> C=N—OH என்பது ஆக்சைமின் அமைப்பாகும். இது ஹைட்ராக்சில் அமீனும் (NH_2OH) கார்போனைல் தொகுதியும் வினைபுரிவதால் ஏற்படும் வழி பொருள் ஆக்சை மில் கார்பனுக்கும் நைட்ரஜனுக்கும் நடுவில் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கிறது. Sp^2 இனக் கலப்பு ஆக்கலால் மூலக்கூறு முழுவதும் ஒரே தளத்திலிருக்கிறது. கார்பனைச் சுற்றியுள்ள தொகுதிகளின் இடைகோணம் 120° இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பதால் சுழலவும் முடியாது. இக்காரணங்களால் ஆக்சைம் வடிவ ஐசோமெரிசத்தைக் (geometrical isomerism) கொடுக்கிறது.

மெலியிக் ஃபியூமாரிக் அமில ஐசோமெரிசத்தில் சிஸ் என்பதை ஒத்தது ஆக்சைம் ஐசோமரில் என்பது, டிரான்ஸ் என்பதை ஒத்தது ஆண்டி (anti) என்பதாகும். ஆல்டாக்சைமை பொறுத்த வரை ஹைட்ரஜன் அணுவும், ஹைட்ராக்சைடு தொகுதியும் ஒரே பக்கத்திலிருந்தால் அந்த ஐசோமர் சின்— ஆகும். ஹைட்ரஜன் அணுவும் ஹைட்ராக்சைடு தொகுதியும் மாற்றுப்பக்கத்திலிருந்தால் அந்த ஐசோமரின் பெயர் ஆன்டி ஆகும்.



சின்-பென்சால்டாக்சைம் ஆண்டி-பென்சால்டாக்சைம்
உருகுநிலை 35° C உருகுநிலை 130°C

பென்சால்டிஹைடுவை ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரியச் செய்து கிடைப்பது சின்-ஆக்சைம் ஆகும் இதை முதலில் ஈரமற்ற ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவின் ஈதர் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்து பிறகு கிடைத்த சேர்மத்துடன் சோடியம் கார்பனேட்டுவை வினைபுரியச் செய்தால் ஆண்டி-ஐசோமர் விளையும்.

சின்-ஆண்டி வடிவங்களின் சோதனை

கொடுக்கப்பட்டுள்ள ஆக்சைமுடன் அசெட்டிக் நீரிலியை வினைபுரியச் செய்தால் O—அசெட்டேட்டு கிடைக்கிறது. இதை சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்து விளைத்தது சின் ஆக்சைமாகவிருந்தால் கொடுக்கப்பட்டது சின்-ஐசோமர். விளைந்தது பென்சோ நைட்ரைல் ஆகவிருந்தால் கொடுக்கப்பட்டது ஆண்டி ஆக்சைமாகும்.

சோதனைச் சரியெனக் காட்ட ஆய்வு

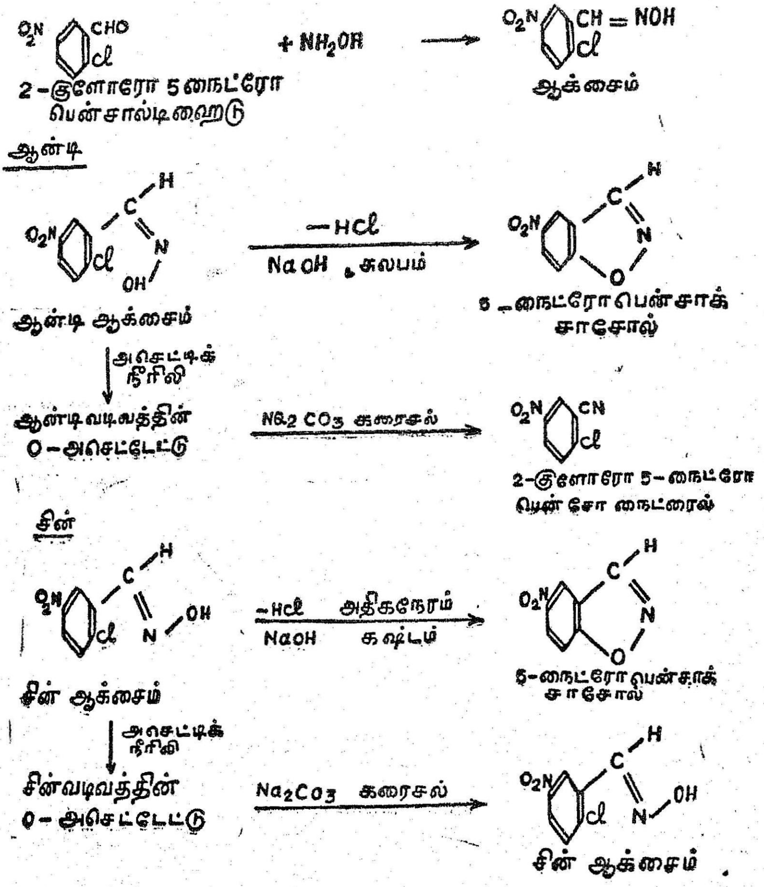
கீழ்வரும் ஆய்வு பிராடி—பிஷப் என்ற இரு விஞ்ஞானிகளால் 1925ஆம் ஆண்டு செய்யப்பட்டது.

2-குளோரோ 5-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுவை ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரியச் செய்து ஆக்சைமை வருவித்துக் கொண்டனர். இரண்டு ஐசோமரையும் தனித்தனியாக பிரித்துஎடுத்தனர்.

ஒரு ஐசோமரை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்ததில் 5-நைட்ரோ, பென்சோ ஆக்சாசோல் என்ற பல் விதக் கண்ணி வளையச் சேர்மமும் (heterocyclic compound) உடனே கிடைத்தது. இரண்டாவது ஐசோமரை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்ததில் மிகக் கஷ்டப்பட்டு அதிகநேரம் கழித்து குறைந்த அளவில் 5-நைட்ரோ பென்சோ ஆக்சாசோல் கிடைத்தது.

முதல் ஐசோமரை O-அசெட்டேட்டாக மாற்றி சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்ததில் 2-குளோர 5-நைட்ரோ பென்சோ நைட்ரைல் கிடைத்தது. இரண்டாவது ஐசோமரை O-அசெட்டேட்டாக மாற்றி சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலுடன் வினை புரியச் செய்ததில் எடுத்துக் கொண்ட ஆக்சைமே கிடைத்தது.

கீழே கொடுத்துள்ள வழிமுறை முதலாவது ஐசோமர் ஆண்டி என்றும் இரண்டாவது ஐசோமர் சின் என்றும் காட்டுகிறது. ஏனெனில் ஆண்டி ஆக்சைம் தான் சுலபமாக பல்விதக் கண்ணி வளைய சேர்மத்தைக் கொடுக்க முடியும்.



கீட்டோ ஆக்சைமும் வடிவ ஐசோமெரிசத்தையும் பெக்மன் இடமாற்றத்தின் கீழ் பார்க்க.[26–7 (*h*)-]

26-5. கார்போனைல் கூட்டு வினைகள் (Carbonyl Addition Reactions).

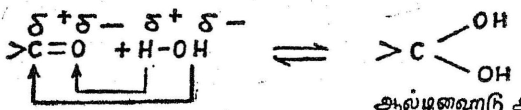
கார்போனைல் தொகுதியையுடைய சேர்மங்கள் ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் ஆகும், அவைகளின் முக்கிய கூட்டு வினைகள் (a) நீருடன் (b) ஆல்கஹாலுடன் (c) அமோனியாவுடன் (d) ஹைட்ரஜன்சயனைடுவுடன் (e) சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுடனும் ஆகும். இவ்வினைகள் யாவும் கருகவர்

வினைகளாகும். வெளியிலிருந்து வந்து கூடும் தொகுதி ஒரு கருகவர் தொகுதியாகும்.

26-5. (a) நீருடன் கூட்டு

கிளையாக்சால், மெசோக்சாலிக் அமிலம், குளோரால் முதலியவை நீருடன் கூடி ஹைட்ரேட்டுகளை கொடுக்கின்றன.

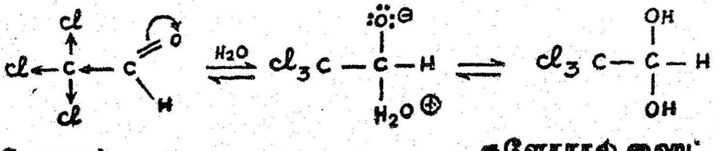
அசெட்டால்டிஹைடு நீருடன் கலந்து ஹைட்ரேட்டுவை விளைவிக்கிறதென்பதை புறச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையிலிருந்து அறியலாம். நீருடன் கலந்திருக்கும் பொழுது கார்போனைல் தொகுதிக்கான உட்கவர் நிறமாலை மறைந்துவிடுகிறது. கார்போனைல் தொகுதிக்கும் நீருக்குமுள்ள வினை கீழ்வருமாறு :



ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனின் ஹைட்ரேட்டு

குளோரால் ஹைட்ரேட்டு

ஆசெட்டால்டிஹைடுவின் ஹைட்ரேட்டை தனியாக பிரித்தெடுக்க முடியாது. குளோரால் ஹைட்ரேட்டுவை பிரித்தெடுக்கலாம். நிலையானது. குளோராலில் மூன்று குளோரின் அணுக்கள் உள. இவை தீவிரமான −I விளைவைக் கொடுத்து பக்கத்து கார்பனிலிருந்து எலெக்ட்ரான்களின் அடர்த்தியை குறைக்கின்றன. அதனால் அக்கார்பனின் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மை அதிகமாகி நீர் மூலக்கூறுவிலுள்ள தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையை தன்பால் இழுக்கிறது. அப்பொழுதே நீரிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனி கார்போனைல் ஆக்சிஜனுடன் சேருகிறது.



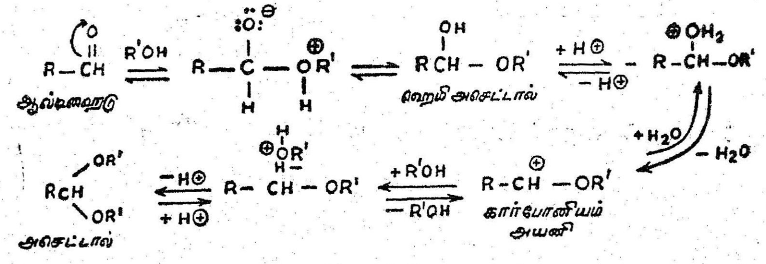
குளோரால் குளோரால் ஹைட்ரேட்டு

26-5. (b) ஆல்கஹாலுடன் கூட்டு

ஆல்டிஹைடு ஆல்கஹாலுடன் கூட்டு சேர்ந்து அசெட்டாலையும், கீட்டோன் ஆல்கஹாலுடன் கூட்டு சேர்ந்து கீட்டாலையும் தருகின்றன. கீட்டோன் ஆல்டிஹைடுவை விட குறைந்த வினை புரியும் ஆற்றலையுடையது. கீட்டோன், சாதாரண ஆல்கஹாலுடன் கீட்டாலைத் தருவதில்லை. ஆனால் கிளைக்காலுடன் கூட்டு வினைபுரிந்து கீட்டாலைத் தருகிறது; சர்க்கரைகளுடன் வினைபுரிந்து கீட்டாலைத் தருகிறது.

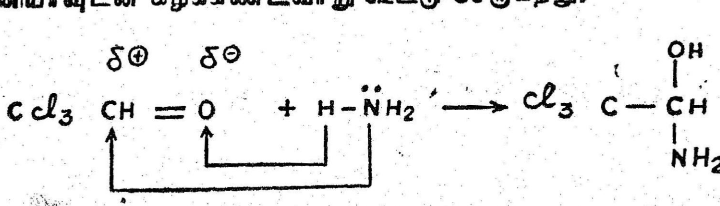
ஆல்டிஹைடு ஆல்கஹாலுடன் கூட்டு சேரும்பொழுது, நீரற்ற அமிலம், NH_4Cl, $CaCl_2$ முதலியவை வினைவேகமாற்றியாக பயன்படுகின்றன. இச்சேர்க்கையால் முதலில் நிலையற்ற ஹெமி அசெட்டால் கிடைக்கிறது. பிறகு மற்றொரு மூலக்கூறு ஆல்கஹாலுடன் வினை புரிந்து அசெட்டால் விளைகிறது. அசெட்டால்களை காரங்கள் ஒன்றும் செய்வதில்லை. சூடான நீர்த்த அமிலங்கள் அசெட்டாலை பிரித்து சுரும்பவும் ஆல்டிஹைடுவும் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கும் படி செய்கின்றன.

வழிமுறை



26-5 (c) அமோனியாவுடன் கூட்டு

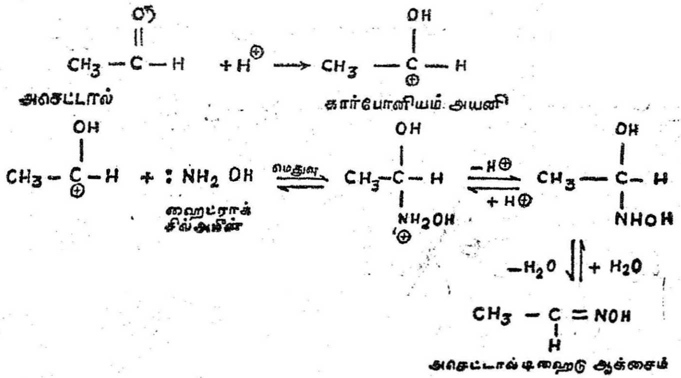
(i) குளோரால்—I வினைவினால் (26-5 (a) பார்க்க) அமோனியாவுடன் கீழ்க்கண்டவாறு கூட்டு சேருகிறது.



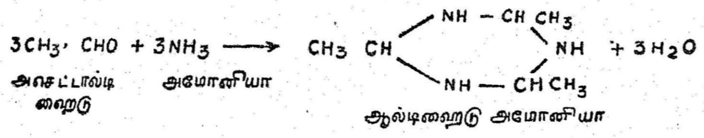
குளோரல் அமோனியா குளோரல் அமோனியா

(ii) அமோனியாவின் பதிலீட்டு சேர்மமான ஹைட்ராக்சில் அமீனும் இம்மாதிரி கூட்டுவினையையே கொடுக்கிறது. ஹைட்ராக்சில அமீன் ஆல்டிஹைடுவுடன் கூட்டு வினை புரிகிறது. வழி

முறை பின் வருமாறு ஆல்டிஹைடு, ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் அமில வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில், கூடுகிறது. புரோட்டான் முதலில் கார்போனைல் ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து கார்போனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது. இது கருகவர் தன்மையுடைய ஹைட்ராக்சில் அமீனின் நைட்ரஜனுடன் கூட்டுவினை புரிந்து, நீர் மூலக்கூறு நீக்கப்பட்டு, ஆல்டிஹைடு ஆக்சைமைத் தருகிறது.



(ii) அமோனியா அசெட்டால்டிஹைடுவுடன் கூடி ஆல்டிஹைடு அமோனியா வென்று கூறப்படும் வளைய சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. X-கதிர் படிக ஆய்வின் படி அதன் உள்ளமைப்பு கீழ்வருமாறு.

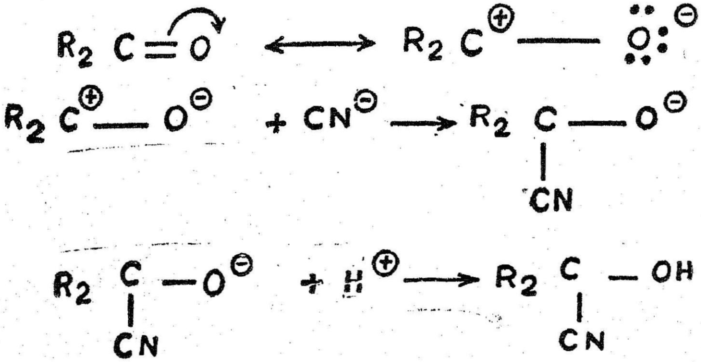


26—5 (d) ஹைட்ரஜனுன் சயனைடுவுடன் கூட்டு

கார்போனைல் தொகுதியுடன் ஹைட்ரஜன் சயனைடு கூட்டு சேர்ந்து சயன் ஹைட்ரின் என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இக் கூட்டுவினை வீரியமற்ற அமிலத்தின் உப்பினாலும், காரத்தினாலும் உந்தப்படுகிறது. நடுநிலை உப்புக்களால் இவ்வினை பாதிக்கப்படவில்லை. அமிலங்கள் இவ்வினையை தருகிறது.

கார்போனைல் தொகுதி முனைவு கொள் வினை (polarisation) யால் முனைவு கொண்டதாகி, கார்பன் நேர்மின் முனைவு கொண்டதாகவும் ஆக்சிஜன் எதிர்மின் முனைவு கொண்டதாகவும் இருக்கின்றன. நேர்மின் முனைவு கொண்ட கார்பன் அதிக

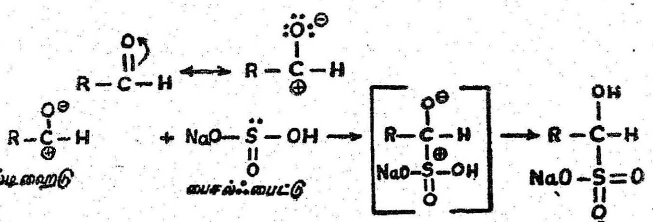
கிளர்வுகொண்டது. ஹைட்ரஜன் சயனைடு H^+ அயனியாகவும் $CN^\ominus$ அயனியாவும் பிரிகிறது. கண்ணுடியிலுள்ள மென் காரமும், வெளியிலுள்ள காரமும் $CN^\ominus$ அயனியை விளைவிக்க உதவுகின்றன. $CN^\ominus$ அயனியே முதலில் முனைவுள்ள கார்பனுடன் சேருகிறது. பிறகு ஹைட்ரஜன் சயனி முனைவுள்ள ஆக்சிஜன் அணுவுடன் சேருகிறது.



சயன்ஹைட்ரின்

26—5 (e) சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுவுடன் கூட்டு

சோடியம் சல்ஃபைட்டு ஆல்டிஹைடுகளுடனும் மிகச்சில கீட்டோன்களுடனும் கூட்டு சேருகிறது. கார்போனைல் தொகுதியுடன் பெரிய தொகுதிகள் சேர்ந்திருப்பின் வினை மெதுவாக நடைபெறுகிறது. முனைவுகொள் வினையால் கார்பன் அணு நேர்மின் முனைவு கொண்டதாகிவிடுகிறது இத்துடன் சல்ஃபரின் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை சேருகிறது. பிறகு ஹைட்ரஜன் இடம் மாறி சோடியம் பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலை — சோடியம் பைசல்பைட்டு சேர்மம்

26—6 சில முக்கிய கார்போனயனி (carbanion) வினைகள்

இங்கு எடுத்துக் கொள்ளப்படும் முக்கிய வினைகள் (a) ஆல்டால் சுருக்கம் (b) கிளாசன் சுருக்கம் (claisen condensation) (c) நோவனுகல் சுருக்கம் (Knoevenagel condensation) (d) பர்க்கின் சுருக்கம் (Parkin condensation).

26—6 (a) ஆல்டால் சுருக்கம் (Aldol Condensation)

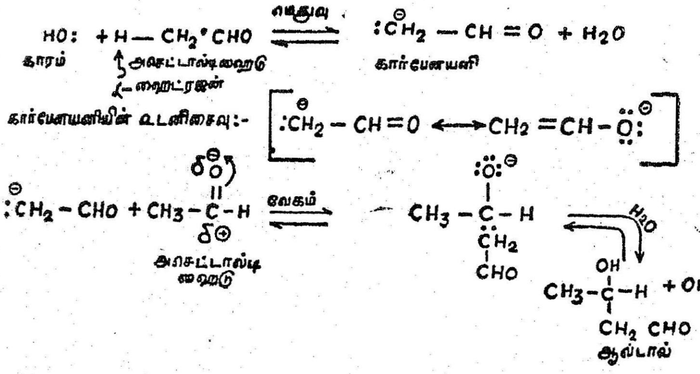
ஆல்டால் என்பது இரு அசெட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறுகளின் கூட்டு சேர்மமாகும். சிறிதளவு காரம் வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுகிறது. இது ஒரு மீள் வினையாதலால் ஆல்டாலை நீர்த்த காரக் கரைசலுடன் வெப்பப் படுத்தினால் ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் திரும்பக் கிடைக்கின்றன. ஆல்டாலின் கொதிநிலை 83°C (20. மி மீ. அழுத்தம்.

$$2\,CH_3CHO \underset{\text{சிறுதுகாரம்}}{\overset{\text{வெப்பம்}}{\rightleftharpoons}} CH_3CH(OH)CH_2CHO$$

அசெட்டால்டிஹைடு — ஆல்டால்

வழிமுறை

α- ஹைட்ரஜனே இவ்வினைக்கு முக்கிய காரணம். α-ஹைட்ரஜன் இல்லாத ஆல்டிஹைடுகள் ஆல்டால் சுருக்க வினையைக் கொடுப்பதில்லை.



காரத்தின் ஹைட்ராக்சைடு அயனி α- ஹைட்ரஜனை நீக்கி கார்போனியை விளைவிக்கிறது. இவ்வயனி உடனிசைவால் நிலைத்தன்மை மற்றொரு மூலக்கூறு அசெட்டால்டிஹைடுவுடன் வினைபுரிந்து விளைந்த கூட்டுப் பொருள் நீரின் ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் கூடி ஆல்டாலைத் தருகிறது.

26-6 (b) கிளாசன் சுருக்கம்

கிளாசன் சுருக்கத்தில் இரு எஸ்ட்டர் மூலக்கூறுகள் கூட்டு சேர்ந்து β-கீட்டோ எஸ்ட்டர்களை கொடுக்கின்றன. அல்லது

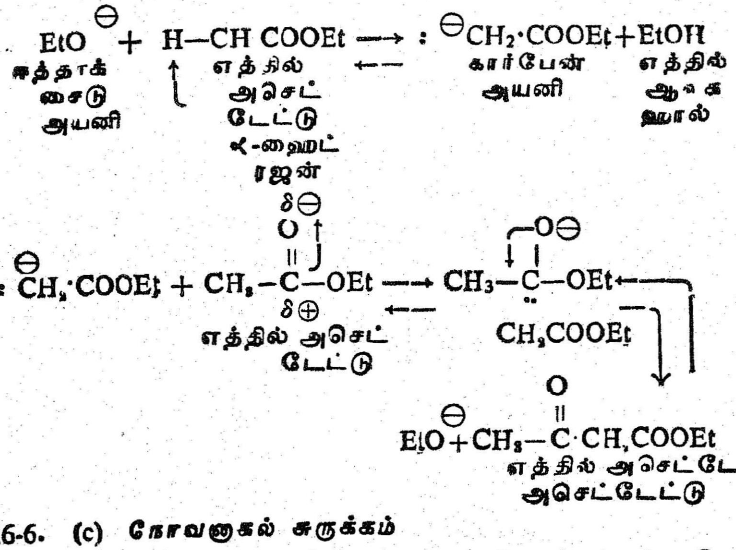
எஸ்ட்டரும் கீட்டோனுஞ் சேர்ந்து 1, 3-டை கீட்டோனை தருகின்றன. எஸ்ட்டரில் α-ஹைட்ரஜன் இருக்க வேண்டும். சோடியம் எத்தாக்சைடு அல்லது சோடமைடு அல்லது டிரை ஃபினைல் மெத்தில் சோடியத்தை வினை வேக மாற்றியாக பயன்படுத்தலாம். இச் சுருக்கம் ஒரு மீள் வினையாகும். ஆல்டால் சுருக்கத்தைப் போன்று கார்பேனயனி தோன்றுகிறது. இவ்வயனி இரண்டாவது எஸ்ட்டர் மூலக்கூறுவுடன் கூடுகிறது.

எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டுவை, எத்தில் அசெட்டேட்டுவிலிருந்து தயாரிக்க கிளைசன் சுருக்க வினை பயன்படுகிறது.

வழிமுறை

$$2CH_3COOC_2H_5 \overset{C_2H_5ONa}{\rightleftharpoons} CH_3CO\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

எத்தில் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு



26-6. (c) நோவனுகல் சுருக்கம்

நோவனுகல் வினையில் ஆல்டிஹைடு, கிளர்வுள்ள மெத்திலீன் தொகுதியுள்ள (reactive methylene group) சேர்மத்துடன் கரிம காரத்தின் முன்னிலையில், வினை புரிந்து α, β-அடைபடாத அமிலங்களை கொடுக்கிறது. கிளர்வுள்ள மெத்திலீன் தொகுதி சேர்மத்திற்கு மலானிக் அமிலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. வினைவேகமாற்றியாக, மூவிணை கரிம காரமான பிரிடின் (pyridine) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதுவும் ஒரு மீள் வினையே.

$$CH_3CHO + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{\text{பிரிடீன்}} CH_3CH{=}CHCOOH$$

அசெட்டால்டிஹைடு — மலானிக் அமிலம் — குரோட்டானிக் அமிலம்

$$+ CO_2 + H_2O\ (60\%)$$

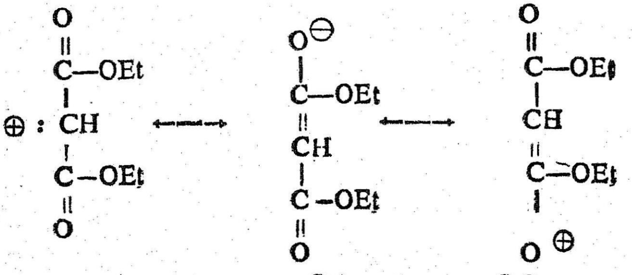
ஆல்டால் சுருக்கத்தைப் போன்று கார்பேன் அயனி தோன்றி உடன் இசைவால் நிலைத்தன்மை பெறுகிறது. இதுவே ஆல்டிஹைடுவுடன் வினை புரிகிறது.

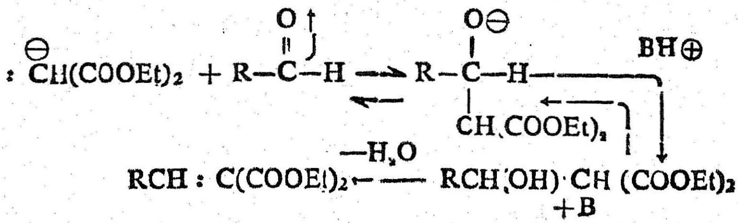
வழிமுறை

$$B + CH_2(COOEt)_2 \rightleftharpoons \overset{\ominus}{:}CH(COOEt)_2 + BH^{\oplus}$$

காரம் — எத்தில் மாலாேனட்டு — கார்பேன் அயனி

மலானிக் எஸ்ட்டரின் கார்பேன் அயனியின் உடனிசைவு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. உடனிசைவே கார்பேனயனிக்கு நிலைத்தன்மையை கொடுக்கிறது.





26-6. (d) *பர்க்கின் சுருக்கம்*

பர்க்கின் வினையில் பென்சால்டிஹைடு அல்லது அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடு, இரண்டு α-ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்ட அலிஃபாட்டிக் அமில நீரிலியுடன், அவ்வமிலத்தின் சோடியம் உப்புவின் முன்னிலையில், சுருக்க வினையில் ஈடுபட்டு α, β-அடைபடாத அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. ஆல்டால் சுருக்கத்தைப் போன்ற வினையாகும். சோடியம் உப்புவின் எதிர் மின் அயனி α-ஹைட்ரஜன் அணுவை நீக்கி கார்பே

னயனியைக் கொடுக்கிறது. இவ்வயனி பிறகு ஆல்டிஹைடுவின் கார்போனைல் தொகுதியின் கார்ப னுடன் சேருகிறது.

$$C_6H_5{\cdot}CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_5CH{=}CH{\cdot}COOH$$

பென்சால்டிஹைடு அசெட்டிக் நீரிலி சின்னமிக் அமிலம்

$$C_6H_5CHO + (CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CO)_2O \xrightarrow{CH_3CH_2COONa} C_6H_5CH{=}C(CH_3){\cdot}COOH$$

புரொப்பியானிக் நீரிலி α-மெத்தில் சின்னமிக் அமிலம்

வழிமுறை

$$CH_3CO\,O\,CO{\cdot}CH_3 + CH_3COO^{\ominus} \rightleftharpoons \overset{\ominus}{:}CH_2{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}CO\,CH_3 + CH_3COOH$$

அசெட்டிக் நீரிலி கார்பேனயனி

$$\overset{\ominus}{:}CH_2{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H \rightleftharpoons C_6H_5{-}\underset{CH_2CO{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3}{\overset{O^{\ominus}}{C}}{-}H$$

பென்சால்டிஹைடு

$$\xrightarrow{+H^{\oplus}} C_6H_5{-}\underset{CH_2CO{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3}{\overset{OH}{C}}{-}H + CH_3COOH$$

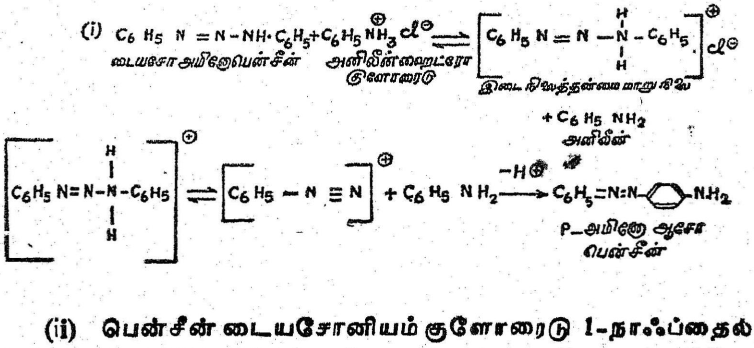
$$\xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH{=}CHCO{\cdot}O{\cdot}CO\,CH_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH{=}CH{\cdot}COOH$$

26-7. மூலக்கூறு இடமாற்றங்கள் (Molecular rearrangements)

இங்கு விளக்கப்படும் முக்கிய வினைகள். (a) டையசோனியம் இடமாற்றம் (Diazonium transformation) (b) கிளைசன் இடமாற்றம் (c) ஹாஃப்மன் (Hofmann) இடமாற்றம் (d) கர்ட்டியஸ் (curtius) இடமாற்றம் (e) ஃபிரைஸ் (Fries) இடமாற்றம் (f) பென்சிலிக் அமில (Benzilic acid) இடமாற்றம் (g) பென்சிடின் (Bezidine) இடமாற்றம் (h) பெக்மன் (Beckmann) இடமாற்றம் (i) பினக்கோல்-பினக்கோலோன் அமைப்புமாற்றம் (Pinacole-Pinacolone rearrangement) (g) பென்சாயின் (Benzoin) சுருக்கம் (k) வால்டன் சுழிமாற்றம் (Walden Inversion) (l) டியல்ஸ்-ஆல்டர் (Diels-Alder) வினை.

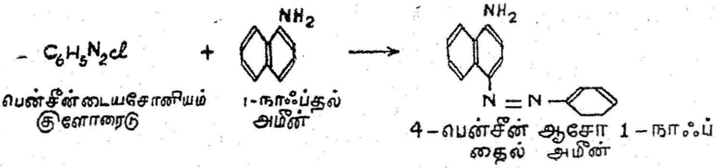
26-7. (a) டையசோனியம் இடமாற்றம்

டையசோனியம் இடமாற்றம் ஒரு மூலக்கூறு இடைபட்ட (inter molecular) மாற்றமாகும். கெகுலி என்ற விஞ்ஞானி இந்த இடமாற்றத்தை 1875 ஆம் ஆண்டில் விளக்கினர். டை ஆசோ அமீனோ பென்சீன் (diazoaminobenzene) சேர்மத்திலுள்ள, பென்சீன் டையசோ தொகுதி, பிரிந்து, இடம்மாறி, அனிலீனின் அமீனோ தொகுதிக்கு P-இடத்தில் புகும் இம் மாற்றத்திற்கு அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு வினை வேக மாற்றியாக பயன்படுகிறது. P-இடத்தில் வேறு தொகுதியிருந்தால் இவ்வினை தடைபட்டு, O-இடத்தில் மெதுவாக டையசோ தொகுதி புகுகிறது.



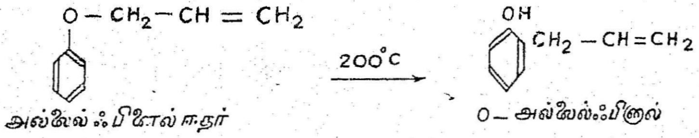
(ii) பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு 1-நாஃப்தைல் அமீனுடன் வினைபுரியும் பொழுது டையசோ அமினோ நாஃப்தலீன் விளைவதில்லை. 4-பென்சீன் ஆசோ 1-நாஃப்தைல் அமீன் விளைகிறது.

43



26-7. (b) கிளேசன் இடமாற்றம்

(i) சிளேசன் இடமாற்றம், கிளேசன் (Claisen) என்ற விஞ்ஞானியால் 1912 ஆம் ஆண்டில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. அல்லைல் அரைல் ஈதரை 200°Cக்கு வெப்பப்படுத்தினுல், அல்லைல் பிரிவு ஆக்சிஜனிடமிருந்து பிரிந்து அரைல் வளையத்தின் O-இடத்திற்கு வருகிறது. ஆர்த்தோ இடம் நிரப்பப்பட்டிருந்தால் P-இடத்திற்கு செல்லுகிறது.

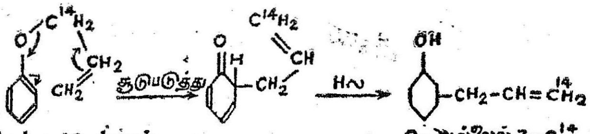


வழிமுறை

அல்லைல் ஃபினைல் ஈதரை சூடுபடுத்தும் பொழுது பக்கச் சங்கிலித் தொடர் வடிவ உருவமைப்பினுல் தனது கடைசி கார்பன் அணுவை அரைல் தொகுதியின் ஆர்த்தோ இடத்திற்கு சேர்த்து விடுகிறது. அதே சமயம் கார்பனுக்கும் ஆக்கிஜனுக்குமுள்ள பிணைப்பு அறுபடுகிறது, எலெக்ட்ரான்கள் ஒழுங்கு படுத்தப்பட்டு ஆர்த்தோ அல்லைல் ஃபினைல் விளைகிறது. இதிலிருந்து இம்மாற்றம் மூலக் கூறுவின் உட்சார்ந்த (intramolecular) மாற்றமென்பது புலனுகிறது.

ஆர்த்தோ இடம் முன்னதாகவே பதிலீடு செய்யப்பட்டிருந்தால் அல்லைல் பிரிவு பாரா இடத்திற்கு செல்லுகிறது. வடிவ உருவமைப்பினுல் (geometrical configuration) இதை அடைய முடியாது. அல்லைல் பிரிவு முதலில் CH_2 தொகுதிக்கும் ஆக்சிஜனுக்கும் நடுவில் அறுபட வேண்டும். பிறகு பாரா இடத்திற்கு சென்று அதே CH_2 தொகுதி சேர்ந்து கொள்ள வேண்டும். இச்சேர்க்கை மூலக்கூறு இடைபட்ட (inter molecular) வினையாகும்.

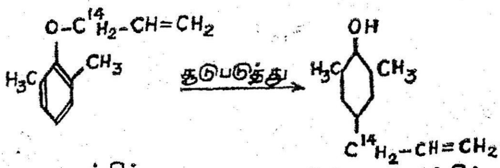
இதை மெய்ப்பிக்க ஆக்சிஜன் அணுவுக்கு அடுத்துள்ள CH_2 தொகுதியின் கார்பனை C^{14} ஐசோடோப்பாக மாற்றி சோதனை செய்தனர்.



ஃபீனைல் அல்லைல் ஈதர் ல – இடமாற்றம்

O–அல்லைல் 3–C^{14} ஃபீனால்

ஆர்தோ இடங்களில் வேறு பதிலீடுகள் இருந்தால் நிகழ்ச்சி பின்வருமாறு :



2,6–டைமெத்தில் ஃபீனைல் அல்லைல் 1 — C^{14} ஈதர்

2,6 – டைமெத்தில் 4 – அல்லைல் 1–C^{14} ஃபீனால்

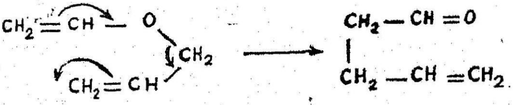
(i) இம் மாதிரி இடமாற்றத்தை 1938 ஆம் ஆண்டில் ஹீர்டு என்ற விஞ்ஞானியும், போலக் என்ற விஞ்ஞானியும் அல்லைல்வயனைல் ஈதர் சேர்மத்தை சூடுபடுத்தினால் அல்லைல் அசெட்டால் டிஹைடு விளைகிறது.

$$CH_2=CH—CH_2—O—CH—CH_2 \xrightarrow{200°C} CH_2=CH\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$$

அல்லைல் வயனைல் ஈதர் — அல்லைல் அசெட்டால்டிஹைடு

வழிமுறை

அல்லைல் வயனைல் ஈதரில், அல்லைல் பிரிவில், படத்தில் காட்டியுள்ள அம்புக்குறியின் படி எலெக்ட்ரான்களின் நகர்வு ஏற்பட்டு வடிவ உருவமைப்பு மாற்றம் ஏற்படுகிறது.



அல்லைல்வயனைல் ஈதர் — அல்லைல் அசெட்டால் டிஹைடு

26-7. (c) ஹாஃப்மன் இடமாற்றம்

அமைடுவானது ஓரிணை அமீனாக, சோடியம் ஹைபோ குளோரைட்டு அல்லது சோடியம் ஹைபோ புரோமைட்டு

மூன்னிலையில், மாறுகிறது. இம்மாற்றம் ∴ஹாஃப்மன் என்பவரால் 1881 ஆம் ஆண்டு முதலில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது.

$$\underset{\text{அசெட்டமைடு}}{CH_3CONH_2} \xrightarrow[H_2O]{NaBrO} \underset{\text{மெத்தில் அமீன்}}{CH_3NH_2}$$

மெத்தில் தொகுதிக்கு பதிலாக அல்க்கைல் அல்லது அரைல் தொகுதியை (R) பயன்படுத்தலாம். இம்மாற்றத்தில் மெத்தில் தொகுதி கார்போனைல் தொகுதியை விட்டு விட்டு நைட்ரஜனை சேருகிறது. வாலீஸ் என்ற விஞ்ஞானியும் அவரைச் சேர்ந்தவர்களும் மெத்தில் தொகுதிக்கு பதிலாக ஒளி சுழற்றுப் தன்மையையுடைய தொகுதியைப் புகுத்தி சோதனை செய்து கிடைத்த வினை பொருளில் ஒளி சுழற்றும் தன்மை முழுவதுமாக இருந்ததை கண்டனர், ஆகையால் இவ் வினையில் தொகுதியின் இடமாற்றத்தைத் தவிர R வேறொன்றும் நிகழ

$$\underset{\text{ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள அமைடு}}{C_6H_5CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CONH_2}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-H} \xrightarrow[H_2O]{NaBrO} \underset{\text{96\% ஒளி சுழற்றும் தனமையுள்ள ஓரிணை அமீன்}}{C_6H_5\,CH_2-\overset{\overset{\displaystyle NH_2}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-H}$$

வில்லை. இதனால் இவ்வினை மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த (intra-molecular) வினையென கருதப்படுகிறது.

வழிமுறை

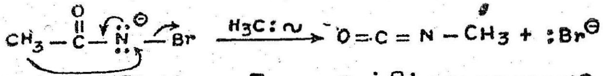
$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 + BrO^{\ominus} \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NHBr + OH^{\ominus}$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle (H)}{|}}{N}-Br + OH^{\ominus} \longrightarrow \underset{\text{நிலையற்ற அயனி}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\ddot{N}^{\ominus}-Br} + H_2O$$

எலெக்ட்ரான் கவர் அசெட்டைல் தொகுதியும், புரோமின் அணுவும் தங்களது எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையால் வட்டத்தினுள்ளிருக்கும் ஹைட்ரஜனை அயனியாக்கி $OH^{\oplus}$ அயனியுடன் சேர்த்து நீராக நீக்க உதவுகின்றன.

நிலையற்ற அயனி தன் நிலைத்தன்மையைப் பெற, புரோமைடு அயனியை நீக்கி விட்டு, அவ்விடத்திற்கு எலெக்ட்ரான் இரட்டையுடன் கூடிய மெத்தில் தொகுதியை எடுத்துக் கொள்ளுகிறது.

கீழே பார்க்க :



ல - இடமாற்றம் நிலையற்றஅயனி   மெத்தில் ஐசோசயனேட்டு

மெத்தில் ஐசோ சயனேட்டு பிறகுநீருடன் வினை புரிந்து அமீனை விளைவிக்கிறது.

$$CH_3-N=C=O + H-OH \longrightarrow CH_3-N=C(OH)-OH \longrightarrow CH_3NH-C(=O)-OH$$

மெத்தில் ஐசோசயனேட்டு; நீர்; நிலையற்றது; N-மெத்தில் கார்பேமிக் அமிலம்

இடையில் தோன்றும் சேர்மங்களான புரோமைடுவும் ஐசோசயனேட்டும் பிரித்தெடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

இவ்வழிமுறை சரியென C^{14}ஐசோடோப்பை பயன்படுத்தியும் நிருபித்திருக்கின்றனர்.

ஹாஃப்மன் நிலை இறக்கம் (Degradation) வினை

கரிம வேதியியலில் சேர்மத்திலுள்ள கார்பன் அணுக்களில், ஒன்றைக் குறைக்க மேலே கூறப்பட்ட ஹாஃபமன் இடமாற்ற வினை பயன்படுகிறது. இதை ஹாஃப்மன் நிலை இறக்க வினை யென்பர்.

எத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்து மெத்தில் ஆல்கஹாலைப் பெற கீழ்க்கண்ட முறையைக் கவனிக்க :

$$CH_3—CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3COOH \xrightarrow{[O]} CH_3COOH \xrightarrow{NH_4OH} CH_3COONH_4$$

எத்தில் ஆல்கஹால் — அசெட்டால்டிஹைடு — அசெட்டிக் அமிலம் — அமோனியம் அசெட்டேட்டு

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3CONH_2$$

$$CH_3OH \xleftarrow{HNO_2} CH_3NH_2 \xleftarrow{NaBrO} CH_3CONH_2$$

மெத்தில் ஆல்கஹால் — மெத்தில் அமீன் — அசெட்டமைடு

26-7. (d) கர்டியஸ் இடமாற்றம்

1901 ஆம் ஆண்டில் கர்டியஸ் என்ற விஞ்ஞானி இவ்விடமாற்றத்தை கண்டறிந்தார். இவ்விட மாற்தம் ஃஹாஃப்மன் இடமாற்றத்திற்கு ஒப்பானது. இம் மாற்றத்திலும் அல்க்கைல் (அல்லது அரைல்) தொகுதி கார்பனிடமிருந்து நைட்ரஜனுக்கு இடம் மாறுகிறது. இம்மாற்றத்திலும் இடை சேர்மமாக ஐசோ சயனேட்டு தோன்றுகிறது. ஐசோசயனேட்டு நீராற் பகுக்கப்பட்டு ஓரிணை அமீனை விளைவிக்கிறது. ஹாஃப்மன் இடமாற்றத்தில் துவக்கப் பொருள் அமில அமைடு. கர்டியஸ் இடமாற்றத்தில் துவக்கப் பொருள் அமில அசைடு. இறுதியாக விளையும் பொருள் இரண்டிலும் ஓரிணை அமீனேயாகும்.

அமில அசைடுவை தயாரிக்கும் முறை

$$R\cdot CO\,Cl + Na\,N_3 \longrightarrow R\cdot CON_3 + NaCl$$

அசைல் குளோரைடு — சோடியம் அசைடு — அமில அசைடு

கர்டியஸ் இடமாற்றம்

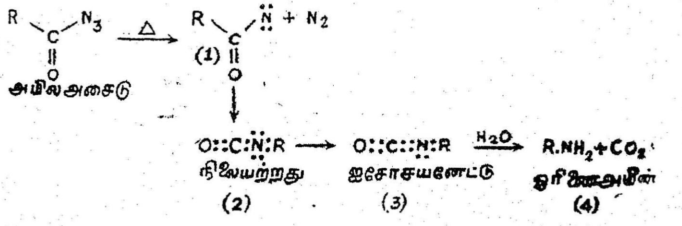
$$R\cdot CO\cdot N_3 \xrightarrow[\text{பகுத்தல்}]{\text{சூடுபடுத்தி நீராற்}} R\cdot NH_2$$

அமில அசைடு ஓரிணை அமீன்

R-என்பது ஒளி சுழற்றும் தன்மையாகவிருந்தால் வினை பொருளிலும் அவ்வாறேயிருக்கிறது.

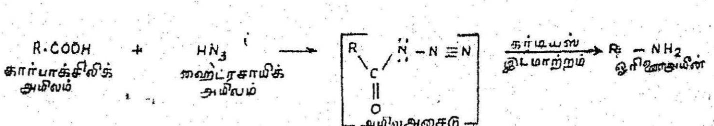
வழிமுறை

விட்மோர் வழிமுறையால் கர்டியஸ் இடமாற்றத்தை விளைவிக்கலாம். (i) முதலில் வெப்பப்படுத்தும் பொழுது N_2 வெளித்தள்ளப் படுகிறது (2) R பிரிவு கார்பனைச் சுற்றியுள்ள எட்டு எலெக்ட்ரானுடன் கார்பனைவிட்டு நைட்ரஜனை வந்து அடைகிறது (3) எலெக்ட்ரான்கள் எட்டென் விதிப்படி ஒழுங்குப் படுத்திக் கொள்ளுகின்றன. இதனுல் ஐசோசயனேட்டு விளைகிறது (4) ஐசோசயனேட்டு நீராற் பகுக்கப் பட்டு ஓரிணை அமீனைக் கொடுக்கிறது.



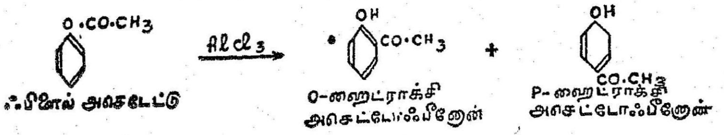
ஷ்மிட் வினை (Schmidt reaction)

கார்பாக்சிலிக் (R. COOH) ஹைட்ரசாயிக் அமிலத்துடன் துடன் கந்தக அமிலத்தின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்து ஓரிணை அமீனுவை $R.NH_2$ பெறுவது இவ்வினையாகும். முதலில் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் ஹைட்ரசாயிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து அமில அசைடுவை கொடுக்கிறது. அமில அசைடு பிறகு கார்டியஸ் இடமாற்றத்தின் வழியாக ஓரிணை அமீனை விளைவிக்கிறது.



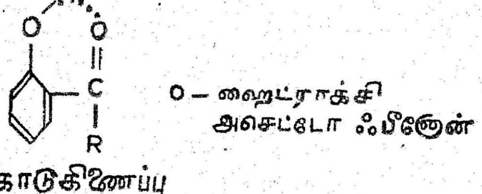
26—7 (e) ஃபிரைஸ் இடமாற்றம்

1908 ஆம் ஆண்டில் ஃபிரைஸ் என்பவரால் கண்டு பிடிக்கப்பட்ட இடமாற்றமாகும். இது. ஃபினைல் அசெட்டேட்டுவை அலுமினியம் குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் O-ஹைட்ராக்சி அசெட்டோ ஃபீனோன, p-ஹைட்ராக்சி அசெட்டோஃபீனோன் என்ற இரு கீட்டோன்கள் கிடைக்கின்றன.



O- ஐசோமர், p- ஐசோமர்களின் விகிதம் வெப்பநிலை, கரைப்பான், வினை வேகமாற்றியின் அளவு முதலியவைகளை சார்ந்ததாகும். 160-175°C வெப்ப நிலையில் பெரும்பாலும் O- ஐசோமரும் கிடைக்கின்றன.

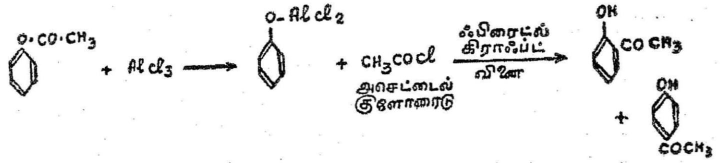
O-ஹைட்ராக்சி அசெட்டோஃபினோன் ஒரு கொடுகிணைப்பு (chelate) சேர்மம் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினால் கொடுகிணைப்பு ஏற்படுகிறது. கொடுகிணைப்பு சேர்மமாதலால் குறைந்த கொதிநிலையை உடையது. நிலைத் தன்மையும் உடையது. பெரிய மூலக்கூறுகளையுடைய எஸ்டர்கள் ஃஆர்த்தோ சேர்மத்தையே கொடுக்கின்றன. p-ஹைட்ராக்சி அசெட்டோ ஃபீனோன் கொடுகிணைப்பை தருவதில்லையாதலால் அதிகக் கொதிநிலையையுடையது. O- ஐசோமரையும், p- ஐசோமரையும் சுலபமாக நீராவிக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையால் பிரித்து விடலாம்.



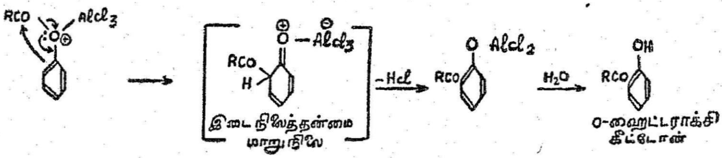
கொடுகிணைப்பு

வழிமுறை :

(i) 1948-ஆம் ஆண்டில் பால்ட்ஸ்லி (Baltsly) என்ற விஞ்ஞானி ஃபிரைஸ் இடமாற்றம் மூலக் கூறுகள் இடைபட்ட (inter molectar) வினை என்று தெரிவித்தார். இதன்படி வினை கீழ் வருமாறு.



(ii) 1959-ஆம் ஆண்டில் கிரா ஃபோர்டு (Crawford) என்பவர் இவ்வினை மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த (Indra molecular) வினையெனக் காட்டினர். ஆர்த்தோ சேர்மம் விளைவதை இவ் வழி முறையால் கீழுள்ளவாறு எழுதலாம்.



(i) ம் (ii) ம் சேர்ந்த வழிமுறையே சரியெனக் கொள்ள வேண்டியிருக்கிறது.

26—7 (f) பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம்

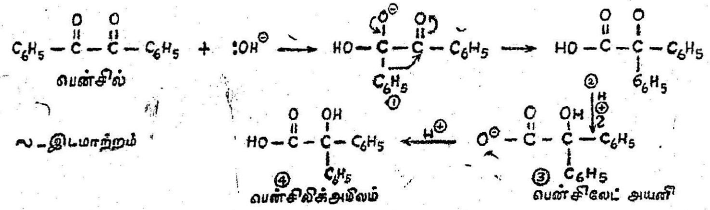
பென்சில் சேர்மத்தை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் எத்தனுல் கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினுல் பொட்டாசியம் பென் சிலேட்டு கிடைக்கிறது. இதுவே பென்சிலிக் அமில இட மாற் றம். ∴ பினைல் தொகுதி ஒரு கார்பன் அணு விலிருந்து மற்றொரு கார்பனுக்கு இடம் மாறி, நீரின் ஹைட்ரஜன் அணுவும் ஹைட் ராக்சி தொகுதியும் முறையே அணு கார்பன் அணுக்களுடன் சேருவதால் இம் மாற்றம் நடைபெறுகிறது.

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{ஆல்கஹாலில்}} C_6H_5-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

பென்சில் பொட்டாசியம் பென்சிலேட்டு

வழிமுறை

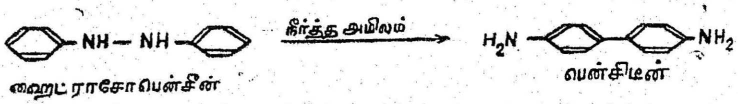
விட்மோர் (Whitmore) வழிமுறை பின்பற்றப்படுகிறது.



நீரிலுள்ள ஹைட்ராக்சைடு அயனி ஒரு கார்பனுடன் சேர்ந்து 1-வது சேர்மத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான் நகர் விளைவைக் கொடுக்கிறது. இதனால் ஃபினைல் தொகுதி ஒரு கார்பனைவிட்டு அடுத்த கார்பனுக்கு தாவி 2-வது சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. 3-வது சேர்மம் ஹைட்ரஜன் இடமாற்றத்தால் ஏற்படுகிறது. அது பொழுது பென்சிலேட் அயனியும் விளைகிறது. இவ்வயனி நீரில் விடப்பட்ட ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் சேர்ந்து பென்சிலிக் அமிலமான 4-வது சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

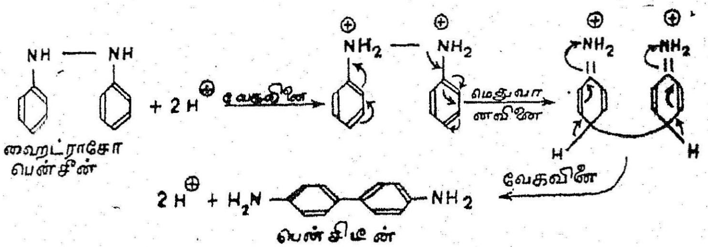
26—7 (g) பென்சிடீன் இடமாற்றம்

ஆசோபென்சீனை ஆல்கஹாலிக் அமோனியம் சல்ஃபைடுவால் ஒடுக்கினால் ஹைட்ராசோ பெனசீன் கிடைக்கிறது. ஹைட்ராசோ பென்சீனை ஆல்கஹாலில் கரைத்துக்கொண்டு நீர்த்த கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்து கொதிக்கவைத்தால் அரிதில் கரையும் பென்சிடீன் சல்ஃபேட்டு கிடைக்கிறது. இவ்வினையே பென்சிடீன் இடமாற்றமாகும்.



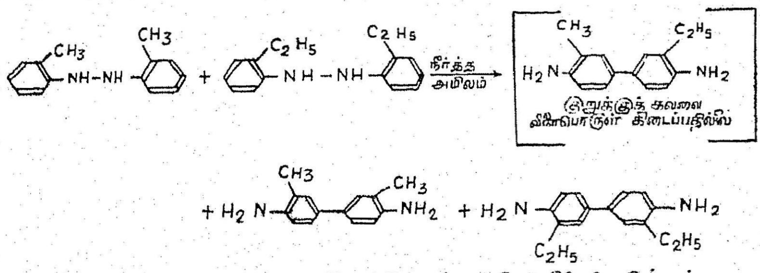
பாரா இடங்களில் —COOH தொகுதியாவது —SO_3H தொகுதியாவது இருந்தால் இத்தொகுதி நீக்கப்பட்டு அவ்விடங்களில் அமீனோ தொகுதி சென்று பென்சீனைத் தருகிறது. ஆனால் பாரா இடத்தில் மெத்தில் தொகுதியாவது, குளோரின் தொகுதியாவது, இருந்தால் பென்சீடீன் விளைவதில்லை.

ஹம்மான்ட் (Hammond) என்பவரும் ஷைன் (Shine) என்பவரும் 1950 ஆம் ஆண்டில் பென்சீடீன் இடமாற்றத்தின் வினை வேகம் = K [C_6H_5 NH NH-C_6H_5] [H_+]^2 என்று ஆய்வின் மூலம் காட்டினர். ஹைட்ரஜன் அடர்வின் வர்த்தகத்திற்கு நேர்விதிப் பொருத்தத்தில் வினைவேகம் மாறுவதால் இவ்விடமாற்றத்தில் ஹைட்ரஜன் அயனி முக்கிய பங்கு கொள்கிறது என்பது தெரிய வருகிறது. இம்மாற்றம் ஒரு மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த (intra-molecular) வினையெனத் தெரிகிறது. அதாவது தொகுதிகள் பிரிந்து, தனியாகவிருந்து, பிறகு சேரவில்லை.



அம்புக்குறிகள் எலெக்ட்ரான் நகர்வைக் காட்டுகிறது.

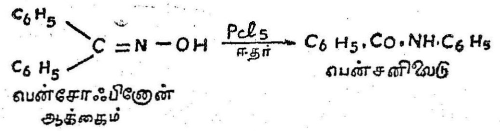
ஆர்த்தோவிடங்களில் வெவ்வேறு தொகுதிகள் பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஹைட்ராசோ பென்சீன் சேர்மக் கலவையை பென்சிடீன் இடமாற்ற வினைக்குட்படுத்தியதில் குறுக்குக் கலவை வினைபொருள்கள் (crossed products) கிடைக்கவில்லை. இதிலிருந்து இம்மாற்றம் மூலக்கூறுவின் உட்சார்ந்த வினையென்பது தெளிவாகிறது.



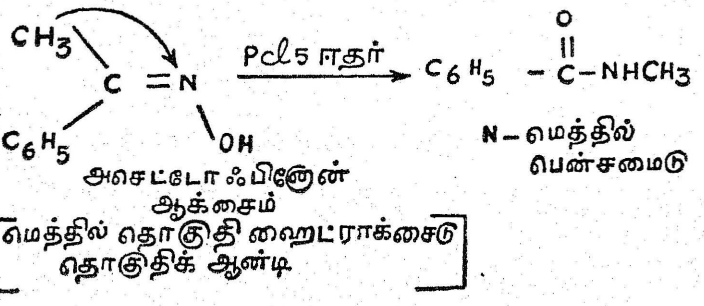
கிடைக்கும் நேர்பென்சிடீன் வினைபொருள்கள்.

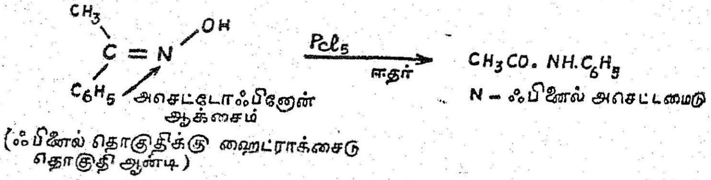
26—7 (h) பெக்மன் இடமாற்றம்

இவ்விடமாற்றம் கீட்டாக்சைம் ($R_2C=NOH$) சேர்மங்களின் நடைபெறுகிறது. $H_2 So_4$ PCl_5 BF_3, P_2O_5 போன்ற அமிலங்கள் இவ்வினையில் வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுகின்றன. இவ்விடமாற்றத்தால் கீட்டாக்சைம் N-பதிலீடு கொண்ட அமைடு வாக மாற்றமடைகிறது. ஈபெக்மன் என்ற விஞ்ஞானி 1886 ஆம் ஆண்டில் இம்மாற்றத்தைக் கண்டறிந்தார். அவர் சோதித்த சேர்மம் பென்சோஃபினோன் ஆக்சைம் ஆகும்.



சமச்சீரற்ற கீட்டாக்சைம்களை பெக்மன் இடமாற்றத்திற்கு உட்படுத்தி பார்த்ததில் நைட்ரஜன் அணுவுடன் சேரும் அல்கைகல் அல்லது அரைல் தொகுதி —OH தொகுதிக்கு ஆன்டி இடத்திலிருந்து தான் செல்கிறது என தெரிய வந்தது.





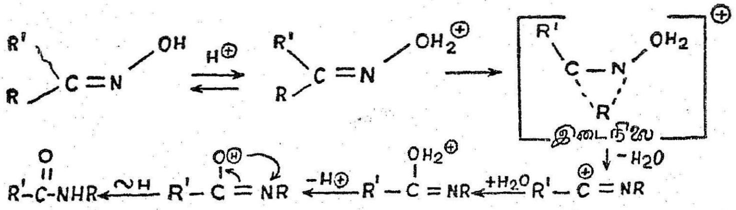
குறிப்பு:—

அசெட்டோஃபினோன் ஆக்சைம் மேலே கூறப்பட்ட இரண்டு வடிவ ஐசோமர்களில் இருக்கிறது. அவைகளை சோதனை வாயிலாக பிரித்தெடுக்கலாம்.

வழிமுறை

பெக்மன் இடமாற்றம் மூலக்கூறுவின் உட்சார்ந்த (Intramolecular) மாற்றமாகும். $>C=NOH$ தொகுதிக்குப் பக்கத்தில் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள தொகுதிகள் இடம் பெற்றிருந்தால் இம்மாற்றத்திற்கு பிறகு ஒளி சுழற்றும் தன்மையில் மாற்றமேற்படுவதில்லை. இதிலிருந்து தொகுதி மாற்றத்தின் பொழுது, இடம் மாறும் தொகுதி, சேர்மத்தை விட்டு தனியாக விலகி பிறகு சேரவில்லை எனத் தெரிகிறது.

இரண்டாவதாக, வினை புரியும் பொழுது கரைசலிலிருக்கும் நீர் மூலக்கூறுகள் வினையில் முழுபங்கு கொள்ளுகின்றனவென்பதும் தெரிய வருகிறது. H_2O^{18} நீரை எடுத்துக் கொண்டு அதன் கரைசலில் வினையைப் புரியச் செய்தால் வினை பொருளான பதிலீட்டு அமைடுவின் ஆக்சிஜன் O^{18} ஆக்சிஜனாக இருப்பது தெரிய வந்தது.



26·7. (i) *பினக்கோல்-பினக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றம்*

பினகோல் என்பது ஒரு α-கிளைக்கால் ஆகும். இதன் அமைப்புப் பெயர் 2, 3-டை மெத்தில் 2, 3-பியூட்டேன் டையால். பினக்கோலை சூடான 30% கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்து வினை புரியச் செய்தால் கீட்டோனான பினக்கோலோன் கிடைக்கிறது. வினைவேக மாற்றியாக நீர் நீக்கியையாவது அமிலத்தையாவது பயன்படுத்தலாம். ஃபிட்டிக் என்பவர் இவ்விடமாற்றத்தை முதலில் கண்டறிந்தார்.

$$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{சூடான } 30\%\ H_2SO_4} CH_3-CO-C(CH_3)_3 + H_2O$$

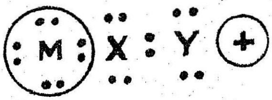
பினக்கோல் (Pinacol) → பினகோலோன் (Pinacolone)

வழிமுறை

1932 ஆம் ஆண்டில் விட்மோர் (whitmore) என்றவர் வழங்கிய வழி முறையே பினகோல்-பினகோலோன் இடமாற்றத்திற்கு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

விட்மோமர் வழிமுறை

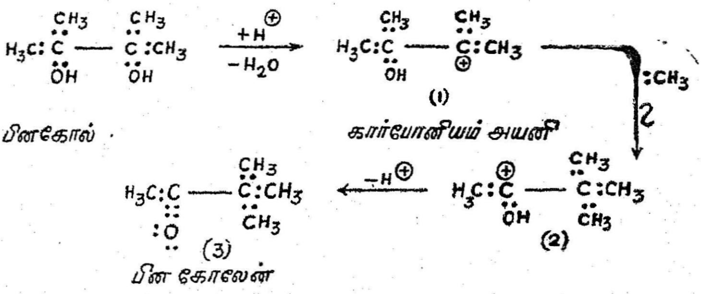
இங்கு விவரிப்பது முறையாகும். பினகோல்-பினகோலோன் இடமாற்றம், கர்டியஸ் இடமாற்றம், .பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம், ஃஹாப்மன் இடமாற்றம் முதலியவை விட்மோர் வழி முறையின் அடிப்படையில் விளக்கப்படுகின்றன இவ்வழி முறையில் ஒரு கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்ட தொகுதி மூலக்கூறினுள்ளேயே மற்றொரு கார்பன் அணுவுக்கு இடம் மாறுகிறது. வெப்ப நிலையின் பயனையும், வினைவேக மாற்றியின் பயனையும் இவ்வழி முறையின் துணைகொண்டு சுலபமாக விளக்கலாம். வினை நடந்து கொண்டிருக்கும் பொழுது கீழுள்ள அமைப்பை மூலக்கூறு அடைகிறதெனக் கொள்வோம். Y-



அணுவைச் சுற்றி ஆறு எலெக்ட்ரான்களேயிருப்பதால் அது நேர்மின் குணமுடையது. M-யைச் சுற்றி எட்டு எலெக்ட்ரான்களிருப்பதால் M-யை எட்டு எலெக்ட்ரான்களுடன் தன்னை நோக்கி இழுத்து கீழுள்ள அமைப்பைத் தருகிறது. இம்மாற்றத்திற்கு பிறகு X-அணுவைச் சுற்றி ஆறு எலெக்ட்ரான்களே

இருக்கின்றன, இது நிலைத்தன்மையற்றது. நிலைத்தன்மையை அடைய சில சமயம் கரைசலிலிருந்து ஒரு அயனியை X-ஆனது ஈர்த்துக் கொள்ளலாம். உதாரணம் பெக்மன் இடமாற்றம். ஓர் அயனியை தன்னிடமிருந்து அகற்றி விட்டு எலெக்ட்ரரன்களின் அமைப்பை மாற்றி நிலை பெறச் செய்து கொள்ளலாம் உதாரணம் பினகோல்-பினகோலோன் இடமாற்றம்.

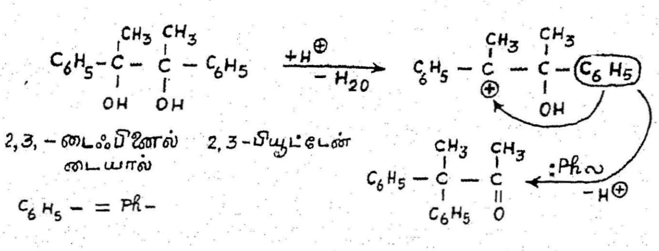
பினகோல்-பினகோலோன் இடமாற்றத்தின் வழிமுறை கீழ் வருமாறு :-



இவ்வழிமுறையை 'கார்போனியம் அயனி வழிமுறை' என்றும் கூறலாம்.

வினைவேக மாற்றியின் ஹைட்ரஜன் அயனியானது ஹைட்ராக்சைடு அயனியுடன் சேர்ந்து அதை நீராக வெளித்தள்ளுகிறது. ஹைட்ராக்சைடு அயனி நீக்கப்பட்ட பிறகு கிடைப்பது (1)வது சேர்மமான கார்போனியம் அயனி, மெத்தில் தொகுதி விட்மோர் வழி முறையின் படி இடம் மாறிப் பிறகு மற்றொரு கார்போனியம் அயனியை (2)வது சேர்மமாகத் தருகிறது. இது சுலபமாக ஹைட்ரஜன் அயனியை நீக்கி விட்டு எலெக்ட்ரான்கள் சரிவர பங்கிடப்பட்டு பினக்கோலோன் சேர்மமான (3) வதை விளைவிக்கிறது.

மெத்தில் பிரிவுடன் ஃபினைல் பிரிவும் சேர்மத்தில் இருந்தால் ஃபினைல் பிரிவே கார்போனியம் அயனியை நாடிச் செல்லுகிறது.



நான்கு ஃபினைல் தொகுதிகளையுடைய பினகோல் சேர்மத்தை பென்சோபினகோல் என்கிறோம். கனிம அமில

வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் இது பென்சோ பின கோலோன் என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

பென்சோ பினகோல் → பென்சோ பின கோலோன்

26-7. (j) *பென்சாயின் சுருக்கம்*

இரண்டு பென்சால்டிஹைடு சேர்மங்கள் பொட்டாசியம் சயனைடுவின் முன்னிலையில் சேர்ந்து பென்சாயின் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. அலி∴பாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் இச்சுருக்கத்தைக் கொடுப்பதில்லை. பொட்டாசியம் சயனைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

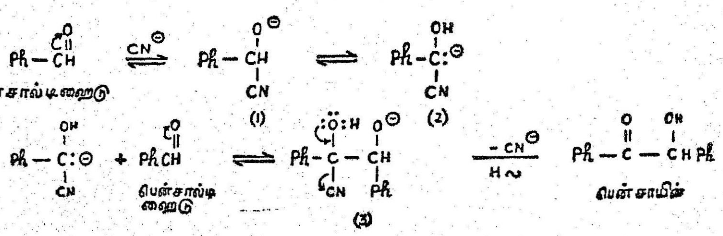
$$2\,Ph{\cdot}CHO \xrightarrow{KCN} Ph{\cdot}CO(OH)COPh \quad (83\%)$$

பென்சால்டிஹைடு → பென்சாயின் (உருகுநிலை 137°C)

வழிமுறை

∴பிரடிக் என்பவரும் ஸ்டெர்ன் என்பவரும் இவ்வழி முறையைத் தந்தனர்.

சயனைடு அயனி ஆல்டிஹைடுவுடன் சேர்ந்து சயன் ஹைட்ரின் அயனி (1) யைத் தருகிறது. இவ்வயனி மீள் வினையால் (2) வது அயனியைத் தருகிறது. இவ்வயனி மற்றொரு பென்சால்டிஹைடு மூலக்கூறுடன் சேர்ந்து இடைச் சேர்மமான (3வது) சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இச் சேர்மத்திலிருந்து சயனைடு அயனி நீக்கப்பட்டு ஹைட்ரஜன் அணு இடம் மாறி, பென்சாயின் விளைகிறது.



26-7. (k) வால்டன் சுழிமாற்றம்

இம்மாற்றத்தில் ஒரு பக்கம் ஒளியைச் சுழற்றும் சேர்மம் வினைபுரிந்து எதிர்ப்பக்கம் ஒளியைச் சுழற்றும் வினை பொருளைக் கொடுக்கிறது. சுழிமாற்றும் கரணிகள் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடு, சோடியம் ஹைபோ புரோமைடு, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் முதலியவையாகும். சில்வர் ஆக்சைடுவையும், அமோனியாவையும் கரணியாகப் பயன்படுத்தினால் சுழிமாற்றம் ஏற்படுவதில்லை. அனேகச் சுழிமாற்றமேற்படும் வினைகளில் சுழிமாற்றம் முடிவு பெறாமலிருப்பதால் ரசிமிக் கலவை கிடைக்கிறது. சுழிமாற்றம், கரணிகளையும் கரைப்பான்களையும் பதிலீட்டுத் தொகுதியையும் பொறுத்தது.

இடம் சுழற்றும் குளோரோ சக்சினிக் அமிலம் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினைபுரிந்து வலம் சுழற்றும் மாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இடம் சுழற்றும் குளோரோ சக்சினிக் அமிலம் சில்வர் ஆக்சைடுவுடன் வினை புரியும்பொழுது இடம் சுழற்றும் மாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. வலம் சுழற்றும் மாலிக் அமிலம் பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினை புரிந்தால் இடம் சுழற்றும் சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

மாற்றவைகளைக் கீழே காண்க :

(—) குளோரோ சக்சினிக் அமிலம் $\underset{PCl_5}{\overset{KOH}{\rightleftharpoons}}$ (+) மாலிக் அமிலம்

(—) குளோரோ சக்சினிக் அமிலம் $\xrightarrow{Ag_2O}$ (—) மாலிக் அமிலம்

(+) குளோரோ சக்சினிக் அமிலம் $\xrightarrow{Ag_2O}$ (+) மாலிக் அமிலம்

(—) மாலிக் அமிலம் $\underset{KOH}{\overset{PCl_5}{\rightleftharpoons}}$ (+) குளோரோ சக்சினிக் அமிலம்

அமீனோ அமிலங்களில் சோடியம் ஹைபோ புரோமைடு இம்மாதிரி சுழிமாற்றத்தை ஏற்படுத்துவதையும், அமோனியா அவ்வித மாற்றத்தைக் கொடுக்காததையும் அடுத்துள்ள எடுத்துக்காட்டில் காண்க. இச் சுழிமாற்றம் எமில்ஃபிஷர் என்ற விஞ்ஞானியின் சோதனையால் தெரியவந்தது.

$$(+)\ CH_3 \cdot CH(NH_2)COOH \xrightarrow{NaOBr} CH_3-CHBr-COOH(-)$$

α-அமீனோ புரொப்பியானிக் அமிலம் — α-புரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலம்

↑ NH_3 — NH_3 ↓

$$(+)\ CH_3\,CH\,Br\,COOH \xleftarrow{NaOBr} CH_3 \cdot CH(NH_2)COOH(-)$$

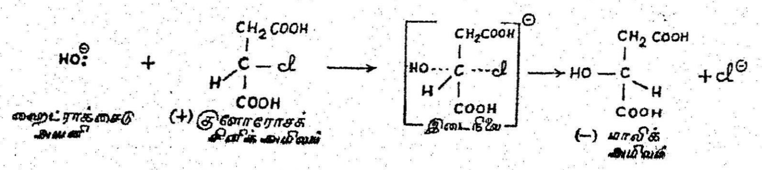
α-புரோமோ புரொப்பியானிக் அமிலம் — α-அமீனோ புரொப்பியானிக் அமிலம்

வழிமுறை

இது ஒரு கருக்கவர் பதிலீட்டு இரு மூலக்கூறு வினை (Substitution Nucleophilic Second order —S_N2) யாகும். வினை வேகம், கருக்கவர் கரணியின் அடர்வையும், வினைபடும் பொருளின் அடர்வையும் சார்ந்தது.

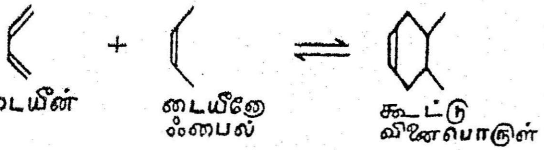
வினைவேகம் = k [வினைபடும் பொருள்] [கருக்கவர் கரணி]

கடுங்காற்றில் குடையின் உட்பக்கம் வெளிப்பக்கமாக மடிந்துகொள்ளுவதைப்போல் மூலக்கூறுவின் தொகுதிகள் இடம் மாறி சுழிமாற்றம் ஏற்படுகிறது. கருக்கவர் கரணியான ஹைட்ராக்சைடு அயனி, கீழே கொடுத்துள்ள வினையில், (+) குளோரோ சக்சினிக் அமிலத்திலுள்ள குளோரின் அணுவுக்கு எதிர்ப் புறத்தில் தாக்குகிறது. (வினைபடும் பொருள் (+) குளோரோ சக்சினிக் அமிலமாகும்.) ஹைட்ராக்சைடு தொகுதியும், குளோரைடு தொகுதியும் நடுவிலுள்ள கார்பன் அணுவிலிருந்து சம தூரத்தில் உள. சரிவர இணைக்கப்படாததால் புள்ளிக் கோட்டால் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. H, COOH, CH_2 COOH, தொகுதிகள் மூன்றும் நடுக் கார்பனின் தளத்திலே இருக்கின்றன. OH......C......Cl தளம் இத்தளத்திற்கு 90°ல் உள்ளது. பிறகு திடீரெனக் குளோரின் நீங்கி ஹைட்ராக்சைடு தொகுதி கார்பனுடன் நிலையாகப் பிணைந்து டெட்ராஹீட்ரல் அமைப்பையும் விளைவிக்கிறது. இதனால் விளைபொருள் (—) மாலிக் அமிலமாக விருக்கிறது.

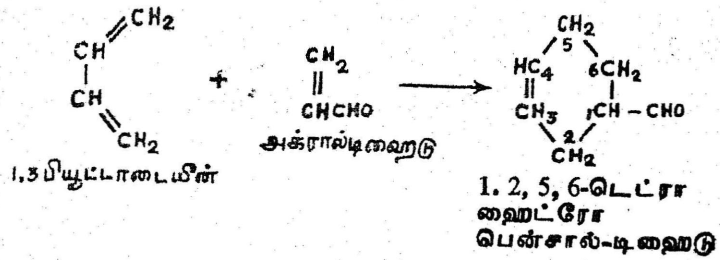


26-7. (I) டியல்ஸ்-ஆல்டர் வினை

இவ்வினையில் 1, 3-டையீன் சேர்மம் டையீனோஃபைல் (dienophile) சேர்மத்துடன் சேர்ந்து கூட்டு வினை பொருளைத் (adduct) தருகிறது. சாதாரணமாக வினைவேகமாற்றி வேண்டுவதில்லை. இரண்டையும் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் போதும். பென்சீன் போன்ற கரைப்பானுடன் சேர்த்தும் சூடுபடுத்தலாம். 1961ஆம் ஆண்டில் ராபின்சன் (Robinson), $AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 போன்ற ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்சு வினைவேக மாற்றிகளைப் பயன்படுத்தினால், மிகச் சாதாரண நிலையிலேயே இவ்வினையை நடைபெறச் செய்யலாம் என்று தெரிவித்தார்.

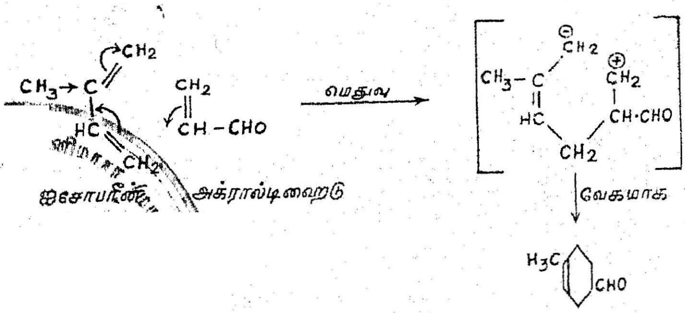


பயன்படும் டையீனோஃபைல்களாவன : மெலியிக் நீரிலி, பென்சோகுயினோன், அக்ரோலீன், வயனைல் அசெட்டேட்டு முதலியன. டையீனோஃபைல் பொதுவாக ஒரு α, β-அடைபடாத கார்போனைல் சேர்மமாகும்.



வழிமுறை

நிச்சயமான வழிமுறை இதுவரை தெரியவில்லை. மெத்தில் தொகுதி பதிலீடு செய்யப்பட்ட பியூட்டா டையீனின் வினை மிக வேகமாக நடைபெறுவதால் சமமற்ற பிளவு முறையில் வினை நடப்பதாகக் கொள்ள வேண்டும். மேலும் வினை இருபடிகளில் நடப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. முதல் படி மெதுவாகவும் இரண்டாவது படி மிக வேகமாகவும் நடைபெறுகிறது.



வினாக்கள்

1. S_N1 வினையென்றால் என்ன? அதற்கும் E_1 வினைக்குமுள்ள வேறுபாடு என்ன? S_N1 வினைக்கும் S_N2 வினைக்குமுள்ள வித்தியாசத்தை விளக்கு. வால்டன் சுழிமாற்றம் எவ்வாறு S_N2 வினையைச் சார்ந்தது?

2. இயங்கு சமநிலை என்றால் என்ன? கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலையைத் தகுந்த எடுத்துக் காட்டுடன் விளக்குக.

3. சின்-ஆன்டி ஐசோமெரிசம் என்றால் என்ன? எந்தச் சேர்மங்களில் ஏற்படுகிறது? அதற்கும் சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிசத்திற்குமுள்ள ஒற்றுமை வேற்றுமைகளை விளக்குக? ஏன் இவைகளின் பொதுப்பெயர் வடிவமாற்றியம் என்றிருக்கிறது?

4. கார்போனைல் தொகுதியின் கூட்டுவினைகள் மூன்றினை விளக்குக. அவைகளைக் கார்போனியம் அயனி வழிமுறையில் விளக்குவதெப்படி?

5. கார்பேன் அயனி வழி முறையால் விளக்கப்படும் வினைகள் யாவை? நோவனுகல் சுருக்கத்தை விவரி.

6. மூலக்கூறு இடமாற்றங்களில் பயன்படும் விட்மோர் வழிமுறையென்பது என்ன? அது பயன்படும் வினைகளில் இரண்டினை விரிவாக எழுது.

7. டியல்ஸ்-ஆல்டர் வினையென்றால் என்ன? அதன் வழிமுறையைச் சுருக்கமாக எழுது.